

修士学位論文

2種類の積層造形法により作製した Ti-6Al-4Vの強度と微視組織

指導教授 笥 幸次 准教授

平成 29年 1月 19日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 機械工学専攻

学修番号 15883307

氏 名 櫻井 勇也

学位論文要旨（修士（工学））

論文著者名 櫻井 勇也

論文題名：2 種類の積層造形法により作製した
Ti-6Al-4V の強度と微視組織

航空宇宙材料用途を代表に様々な産業で広く利用される Ti は、地殻中の存在量が 0.33–0.63 at.% と全元素中 10 番目に大きく、レアメタル（希少金属）と呼ばれる金属元素の中で最大である。その歴史の浅さと高い原料価格にも関わらず、Ti および Ti 合金は各種分野で欠かすことのできない役割を今日では果たしている。航空機における Ti 合金使用量は増加傾向にあり、米国 Boeing 社に最新鋭旅客機である B-787 では Ti 合金の構成重量比は 15% に達している。Ti 合金の持つ鋼の 60% 程度の密度と鋼より大きな比強度は、CFRP（炭素繊維複合材料）と並んで、近年の航空機の燃費向上をもたらした主な理由である。

しかし、Ti は難切削材であり、また溶接性や金型への充満性も悪いこと等から、複雑形状の実現は困難だとされてきた。Ti が持つこのような欠点を解決するために、付加製造による積層造形技術が近年注目されている。従来の除去加工・塑性加工では実現できなかった自由で合理的な設計の実現を可能とし、それは部品の更なる軽量化に直結するため、航空宇宙分野での適用が特に試みられている。付加製造技術を用いることで、複雑形状の実現や軽量化の他にも、歩留まりの悪い切削工程を省略することによる部品製造時の歩留まり向上を期待できること等から、付加製造備品の本格的な利用拡大が今後見込まれる。

一般に金属用 3D プリンターと呼ばれる装置は、粉末床溶融結合方式を用いた付加製造装置として定義される。ASTM F2792 では付加製造法を 7 つに分類しており、その中でも粉末床結合方式は、補助用構造材（サポート材）が不要であること、層的に積み重ねるため極めて優れた設計自由度を持つこと、適切なパラメーター設定により高密度を得られるという特徴がある。粉末床結合方式では、均等の厚さで金属粉末を敷きレーザーを照射することで選択的に粉末を溶融・結合させる。3 次元 CAD システムを用いて作成した 3 次元モデルを元にしたスライスデータに従って、レーザーないし電子ビームを走査し、層を積み重ねることで立体物を造形する。粉末床結合方式による付加製造法は現在 2 種類が実用化されていて、熱源としてレーザーを用いる選択的レーザー溶融法（selective laser melting: SLM）と、電子ビームを用いる電子ビーム溶融法（electron beam melting: EBM）とがある。

SLM と EBM という 2 つの方式のどちらがより優れた方式なのかという問い

に対し、未だ明確な回答は得られていない。今までの研究からは、双方それぞれに固有のアドバンテージとディスアドバンテージがあり、単純に優劣を判断することができないというのが現状である。SLM で懸念される酸素と窒素のコンタミネーションは、過去の文献によれば、物性に影響を及ぼすほどには大きなものではない。その前提に基づくと、SLM 材と EBM 材との間に機械的特性の違いが存在する場合、その主因は微視組織の違いである可能性が考えられる。そのため本研究では、代表的な Ti 合金である Ti-6Al-4V を SLM 法と EBM 法によって作製した時の組織を比較し相違を明らかにした上で、積層材と従来の圧延焼鈍材において、組織の違いが機械的特性の違いにおよぼす影響を明らかにすることを目的とする。

本論文は全 6 章構成である。第 1 章は緒言とし、航空宇宙産業における Ti 合金と積層造形技術の現状、Ti-6Al-4V 積層材の過去の研究を取り上げた上で、研究目的について記した。第 2 章は本研究に関連した理論を、Ti-6Al-4V、積層造形技術、走査型電子顕微鏡技術について主に解説した。第 3 章は実験方法であり、試験片および組織観察用試料の作成手順、試験装置と実験条件について記述した。Ti 合金の鏡面仕上げには特別の技術を必要とするため、組織観察用試料の作成方法について特に詳細に記した。強度試験としては室温での引張試験の他に、高温での特性を調べるために 450 °C 引張試験と 450 °C – 400 MPa クリープ試験を実施した。比較材として従来の製造法である圧延焼鈍材を用意した。第 4 章は実験結果である。SLM と EBM 積層まま材の微視組織を比較し、両者は針状 α 相から成る組織をともに呈していたが、針状 α 相の粒径や旧 β 粒の形態、 α -Widmanstätten 組織の有無において違いが見られた。室温引張試験においては、SLM 積層まま材が EBM 積層まま材を約 10% 上回る強度を示し、450 °C では強度差はさらに広がった。450 °C – 400 MPa クリープ試験では、SLM と EBM との間にクリープ特性の顕著な差は見られなかったこと、また、溶体化時効熱処理によっては両者ともにクリープ特性が大きく変化しなかったことが明らかとなった。第 5 章は考察である。IN 718 など他材料の積層造形材では顕著に見られる異方性が Ti-6Al-4V 積層材では見られなかったこと、SLM と EBM 積層まま材の微視組織の違いが冷却速度の違いに起因するものであること、比較材である圧延焼鈍材や EBM 積層まま材と比べて SLM 積層まま材の強度が高かった理由について考察を行った。第 6 章は結言とし、本研究によって得られた結果および知見をまとめた。さらに、本論文を作成するにあたって用いた参考文献および謝辞を記した。

目次

第1章 緒言	3
1.1 研究背景	3
1.2 研究目的	6
第2章 理論	9
2.1 Ti-6Al-4V	9
2.1.1 Ti-6Al-4V の相構成と相変態	9
2.1.2 Ti-6Al-4V の熱処理	19
2.2 Additive manufacturing (AM)	26
2.3 Scanning electron microscopy (SEM)	30
2.3.1 Back-scattered electron image (BSE image)	30
2.3.2 Electron back-scattered diffraction pattern (EBSD) analysis	31
第3章 実験方法	35
3.1 供試材の作製	35
3.1.1 SLM 法による Ti-6Al-4V 試料の作製	35
3.1.2 EBM 法による Ti-6Al-4V 試料の作製	35
3.1.3 熱間圧延法による Ti-6Al-4V 試料の作製	36
3.2 Ti-6Al-4V 試料への熱処理と熱履歴	39
3.3 強度試験	43
3.3.1 ダンベル型試験片の作製方法	43
3.3.2 室温および高温 (450 °C) 引張試験	43
3.3.3 450 °C-400 MPa クリープ試験	44
3.4 組織観察	46
3.4.1 組織観察試料の作製方法	46
3.4.2 二次電子像および反射電子像観察	48
3.4.3 EBSD 法による観察	48
第4章 実験結果	50
4.1 組織観察結果	50
4.1.1 積層材の反射電子組成像	50
4.1.2 SLM 非焼鈍材と SLM 積層まま材の EBSD 解析結果	59
4.1.3 EBM 積層まま材の EBSD 解析結果	66
4.1.4 圧延焼鈍材 (RM) の EBSD 解析結果	71
4.1.5 SLM STAed 材の EBSD 解析結果	72
4.2 引張試験結果	76
4.2.1 室温引張試験結果	76

4.2.2 450 °C 高温引張試験結果.....	78
4.2.3 450 °C–400 MPa クリープ試験結果.....	80
第5章 考察.....	82
5.1 SLM 試料の組織変化過程.....	82
5.2 EBM 試料の組織変化過程.....	87
5.3 強度特性の異方性.....	90
5.4 SLM 試料と EBM 試料の組織の比較.....	92
5.5 積層造形材と RM 材の強度.....	94
第6章 結言.....	95
参考文献.....	96
Appendix I 積層造形試料の X 線回折装置による応力解析結果.....	100
I.1. 原理と装置.....	100
I.2. 実験結果と考察.....	101
I.3. 参考文献.....	102
Appendix II 質問事項回答書.....	106
II.1 角田准教授からいただいたご質問.....	106
II.2 高橋准教授からいただいたご質問.....	107
II.3 真鍋教授からいただいたご質問.....	108
II.4 参考文献.....	109

第1章 緒言

1.1 研究背景

航空宇宙材料用途を代表に様々な産業で広く利用される Ti および Ti 合金は、地殻中の存在量が 0.33–0.63 at.% と全元素中 10 番目に大きく [1], レアメタル（希少金属）と呼ばれる金属元素の中で最大である。しかし、常温常圧・大気中で容易に酸化される高い化学的活性のために、金属材料としての歴史は浅く、1948 年に米国 Du Pont 社が TiCl_4 を Mg で還元する Kroll method を用いたのが、Ti の商業生産の始まりである [2]。

その歴史の浅さと高い原料価格^{*1} にも関わらず、Ti は各種分野で欠かすことのできない役割を今日では果たしている。Ti 合金は、高い比強度と優れた耐熱性・耐食性を有するため、航空機用エンジンや産業用ガスタービンにおいて広く採用され [3], 特に、熱的条件の緩いファンディスクや低圧側コンプレッサーディスクに主に用いられている。

Fig. 1.1 は米国 Boeing 社における Ti 合金の構成重量比の変遷を示したグラフであり、同社の最新鋭旅客機である B-787 では Ti 合金の構成重量比は 15% に達している。Ti 合金の持つ鋼の 60% 程度の密度と鋼より大きな比強度は、CFRP（炭素繊維複合材料）と並んで、近年の航空機の燃費向上をもたらした主な理由である。

しかし、Ti は難切削材であり、また溶接性や金型への充満性も悪いこと等から、複雑形状の実現は困難だとされてきた。Ti が持つこのような欠点を解決するために、付加製造（Additive Manufacturing）による積層造形技術が近年注目されている。従来の除去加工・塑性加工では実現できなかった自由で合理的な設計の実現を可能とし、それは部品の更なる軽量化に直結するため、航空宇宙分野での適用が特に試みられている。CFM International 社が開発し Boeing 737MAX に搭載が予定されている LEAP-1B エンジンの Ni-Co 合金製燃料噴射ノズルは 3D プリンターを用いて製造されたもので、従来品に比べて 25% の軽量化と 5 倍以上の耐久性を実現したと同社は発表している [6]。また英国では、3D プリンターで製造した Ti 合金製ランディングギアを装備した Tornado 戦闘機の試験飛行に

*1 日本経済新聞の報道によれば、2015 年度のスポンジチタンの国内価格は 1,500–1,990 円/kg [4] であり、2016 年度の鉄鋼大手メーカー 3 社の鋼材平均販売価格 58,500 円/t [5] と比較すると、約 26–34 倍の価格差が鉄鋼とチタンの間に存在する。

成功したことが報じられた[7]。付加製造技術を用いることで、複雑形状の実現や軽量化の他にも、歩留まりの悪い切削工程を省略することによる部品製造時の歩留まり向上を期待できること等から、付加製造備品の本格的な利用拡大が今後見込まれる。英国の Infiniti Research Ltd.社は、2016–2020 年の間における世界全体の航空宇宙用 3D プリンティング市場の年平均成長率 (Compound Average Growth Rate: CAGR) が 55.85%に達すると予測していて[8]、すなわち 5 年後には市場規模が約 5.9 倍に達すると見込まれている。

一般に金属用 3D プリンターと呼ばれる装置は、粉末床溶融結合方式 (powder bed fusion) を用いた付加製造装置として定義される。溶融させた金属粉末を積層していく製造方式には他にも指向性エネルギー堆積方式 (direct energy deposition) と呼ばれるものがあるが、本文では扱わない。ASTM F2792 では付加製造法を 7 つに分類しており (Fig. 1.2), その中でも粉末床結合方式は、補助用構造材 (サポート材) が不要であること、層的 (layer-wise) に積み重ねるため極めて優れた設計自由度を持つこと、適切なパラメーター設定により高密度を得られるという特徴がある。粉末床結合方式では、均等の厚さで金属粉末を敷きレーザーを照射することで選択的に粉末を溶融・結合させる。3 次元 CAD システムを用いて作成した 3 次元モデルを元にしたスライスデータに従って、レーザーないし電子ビームを走査し、層を積み重ねることで立体物を造形する。粉末床結合方式による付加製造法は現在 2 種類が実用化されていて、熱源としてレーザーを用いる選択的レーザー溶融法 (Selective laser melting: SLM) と、電子ビームを用いる電子ビーム溶融法 (Electron beam melting: EBM) とがある。なお、SLM 法は装置の製造会社や研究者によってレーザー操作型ネットシェイピング (Laser-engineered net shaping: LENSTM) や直接金属レーザー焼結法 (Direct metal laser sintering: DMLS), 選択的レーザー焼結法 (Selective laser sintering: SLS) などと様々に呼称されるが、いずれも本質的には同様の製造方法であり、比較的広く用いられている SLM を本文では採用する。

SLM と EBM との本質的な相違点は、粉末を溶融させる熱源としてレーザーを用いるか、あるいは電子ビームを用いるかという一点のみにある。しかしながら、EBM とは異なり真空下で積層を行う SLM 装置は未だ実用化されていないこと、また、EBM と SLM では実現可能な出力や走査速度が著しく異なることから、現在のところ、両者には多くの相違点が付随して存在し、それらは作製した試料の持つ特性にも影響を及ぼす。Zhao ら[9]は SLM と EBM で作製した Ti-6Al-4V 試料が、表面性状、空孔分布、微視組織、機械的特性において異なる特性を有していたことを報告している。

SLM と EBM という 2 つの方式のどちらがより優れた方式なのかという問いに対し、未だ明確な回答は得られていない。今までの研究からは、双方それぞれ

に固有のアドバンテージとディアドバンテージがあり、単純に優劣を判断することができないというのが現状である。一方、化学的活性が高く酸素の影響を受けやすい Ti 合金部品作製の場合には EBM の方がより適しているという見解が存在している。真空雰囲気中で積層を行う EBM では、Ar 等の不活性ガス中で積層を行う SLM に比べ、プロセス中でのチャンバー内残留酸素によるコンタミネーションがより少なく抑えられると考えられているためである。ここで Ti は酸素濃化により α ケースを形成することで延性が低下し、部品全体の脆化のリスクをもたらす。この見解に対し、SLM Solutions 社製の SLM 250^{HL} によって Ti-6Al-4V 試料を作製した Leuders ら[10]の研究によれば、原料として用いた粉末の酸素と窒素含有量がそれぞれ 0.14 wt.%, 0.04 wt.%であった一方、積層後の試料ではそれぞれ 0.17 wt.%, 0.06 wt.%であり、プロセス中での酸素のコンタミネーションはなかったと報告している。また EOS 社製の EOSINT M270 によって Ti-6Al-4V 試料を作製した Sellica-Leva らは[11]、高レーザー出力時には酸素濃度が増加したものの、ASTM F1108-04 に定められた規格値以下の値に収まっていたことを報告している。一方 EBM では、Arcam 社製の S12 EBM 装置を用いて Ti-6Al-4V 試料を作製した Hrabec ら[12, 13]が、積層後試料における酸素濃度が最大 0.22 ± 0.007 wt.%と、ASTM による規格値を越えた値を示していたことを報告している。以上の文献値を Table 1.1 にまとめた。プロセス中での酸素のわずかな濃化はおそらく存在すると思われるが、EBM に比べて SLM の方がより多くの酸素を積層後試料に含んでいるという確かな証拠は、この表からは確認できない。

以上から、SLM 法で作製した Ti-6Al-4V 試料において酸素の濃化は機械的特性に影響を及ぼすほど顕著なものではないという前提に基づくと、SLM 材と EBM 材との間に機械的特性の違いが存在する場合、その主因は微視組織の違いである可能性が考えられる。レーザーあるいは電子ビームを熱源として粉末を選択的に溶融する粉末床溶融結合方式では、局所的な入熱による溶融と急冷による凝固が繰り返されるため、試料は従来の圧延材などとは全く異なる熱履歴を辿り、結果、積層造形特有の微視組織がもたらされる。SLM と同等の LENSTM 装置を用いて shell box を造形した時に試料が受ける熱履歴を測定した Griffith ら[14]の結果からは、設置した熱電対の上部がレーザーによる入熱に晒されるたびに、数十回にもわたって 200°C 以上の急激な温度変化が繰り返されていることが分かる (Fig. 1.3)。熱間圧延等は勿論のこと、同じ粉末を用いる粉末冶金と比べても、従来の製造法では経験することのない熱履歴を試料が受けていることは明白である。

1.2 研究目的

本研究では、SLM 法と EBM 法によって作製された Ti-6Al-4V の組織の特徴を比較し相違を明らかにした上で、積層材（SLM 材）と従来の圧延焼鈍材において、組織の違いが機械的特性の違いにおよぼす影響を明らかにすることを目的とする。また従来 Ti-6Al-4V に用いられてきた熱処理が積層材に適用可能かどうかを明らかにするため、SLM 試料に後熱処理を施し、微視組織の変化と機械的特性の変化を調べた。

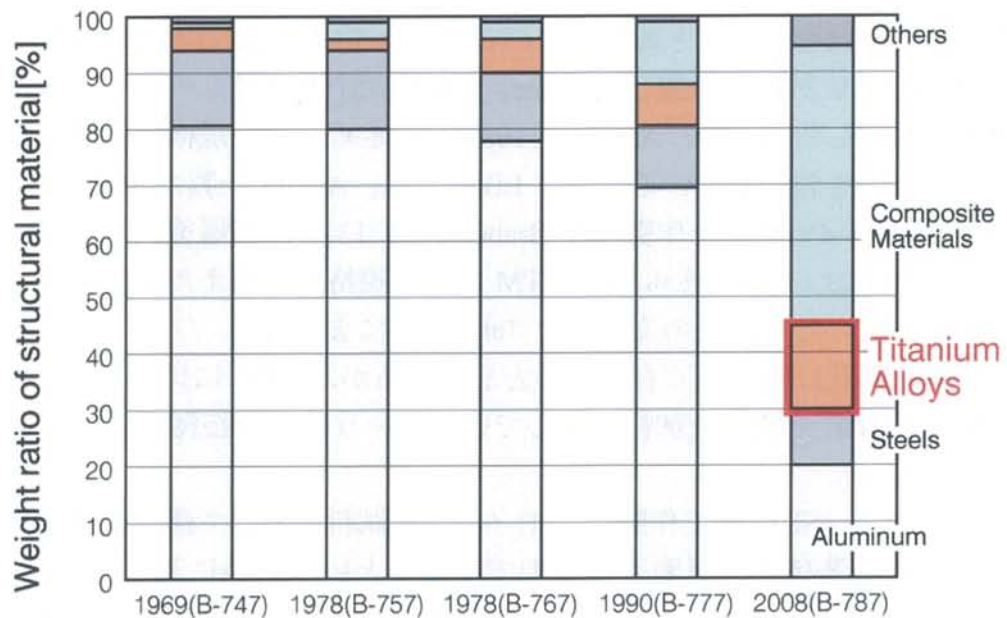


Fig. 1.1 Transition of weight ratio of structural material for commercial aircraft developed by The Boeing Company.[15]

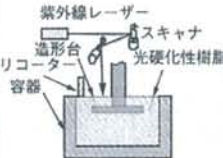
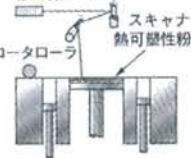
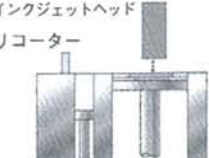



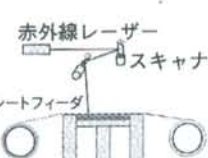
大分類		選択的固化方式		
分類	液槽光重合	粉末床溶融結合	結合剤噴射	
分類 (英語)	Vat photopolymerization; VP	Powder bed fusion; PBF	Binder jetting; BJ	
主な材料	光硬化性樹脂	熱可塑性樹脂、金属、セラミックス	石膏、耐火物、他模型用材料	
材料の形態	液体	粉末	粉末	
接合方法	光重合・接着	溶接	接着	
模式図				
加工法の例	光造形法	レーザー焼結 (Laser sintering; LS)、レーザー溶融 (Selective laser melting; SLM)、電子線溶融 (Electron beam melting; EBM)	基本特許の名称を商標化したものとして、3DP (Three dimensional printing) がかつてあった	
説明	光硬化性の樹脂をレーザーなどの光で選択的に固体化	粉末床の表面付近を熱により選択的に溶融・固化	粉末床に結合剤を噴射して選択的に固体化	
サポートの要否	要	不要	不要	
大分類		選択的材料供給方式		シート積層方式
分類	材料押出し	材料噴射	指向性エネルギー堆積	シート積層
分類 (英語)	Material extrusion	Material jetting	Directed energy deposition	Sheet lamination
主な材料	熱可塑性樹脂	ワックス、光硬化性樹脂	金属	樹脂、紙、金属
材料の形態	フィラメント	固体もしくは液体	粉末または固体	シート、テープ
接合方法	溶接	溶接、重合・接着	溶接	接着、溶接
模式図				
加工法の例	溶融物堆積法 (Fused Deposition Modeling; FDM)	特定の名称はなし 商標などとして PolyJet、Smooth Curvature Printing [®] 、SCP など	定まった名称なし。 商標などとして、Laser engineered net shaping; LENS、Laser additive manufacturing process; LAMPなどが使われている場合がある	定まった名称なし。 商標などとして Laminate object modelling; LOM などが使われている
説明	液体もしくは可塑性化された固体をノズルから押し出し、堆積すると同時に固体化	液状の材料をノズルから噴射し堆積した後に固体化	材料を供給しつつ、各種ビームなどで熱エネルギーの発生位置を制御して、材料を選択的に溶融・結合	シート状の材料を積み重ねる。不要な部分は除去加工によって取り去る
サポートの要否	要	要	不要	方式による

Fig 1.2 Classified table of additive manufacturing methods with ASTM F2792. [16]

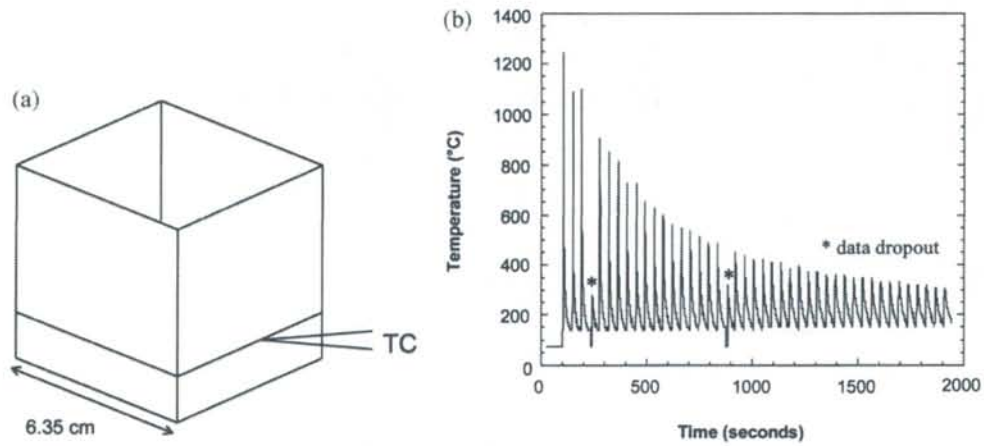


Fig 1.3 Schematic of hollow box geometry with equal side lengths of 6.45 cm. Thermocouple placement is shown at position TC, approximately 1 cm from base. (b) Thermocouple response (°C) vs. time (s) during fabrication of H13 shell box. [14]

Table 1.1 Chemical composition of raw powder of Ti-6Al-4V and samples build by SLM or EBM.

Processing	Raw powder (wt.%)		Input power [W]	As-built sample (wt.%)		Ref.
SLM	O	0.14	400	O	0.17	[10]
	N	0.04		N	0.06	
SLM	O	0.17 ± 0.004	117	O	0.176 ± 0.004	[11]
	N	0.021 ± 0.003		N	0.050 ± 0.009	
			170	O	0.199 ± 0.004	
				N	0.090 ± 0.007	
EBM	O	N/A	3500	O	0.19 ± 0.006	[12]
	N	N/A		N	0.029 ± 0.004	
EBM	O	N/A	3500	O	0.22 ± 0.007	[13]
	N	N/A		N	0.031 ± 0.004	
(ASTM F1108-04)				O	0.20 max	
				N	0.05 max	

第2章 理論

2.1 Ti-6Al-4V

2.1.1 Ti-6Al-4V の相構成と相変態

Ti 合金の一種である Ti-6Al-4V (mass%) は世界の Ti 合金使用量の約半分を占める[17]最も重要な Ti 合金である。Ti および Ti-6Al-4V の物性値などの基本的データを Table 2.1 に示す。CP-Ti (commercially pure titanium; 工業用純 Ti) と同様に、Ti-6Al-4V においても温度変化により相変態が生じる。CP-Ti は室温では六方最密充填構造 (HCP: $P6_3/mmc$ [18]) を形成していてこれを α 相 (α phase) や α -Ti 等と呼ぶ。 α 相の軸比 c/a は 1.587[19] と HCP 構造の理想軸比 $c/a=1.633$ よりも小さく、室温では $(10\bar{1}0)$ 面での柱面すべりが起こりやすい (高温では $(1\bar{1}01)$ 面もすべり始める)。底面すべりと柱面すべりを合わせた独立なすべり系の数は 4 つであり、多結晶体で体積不変を保持しながら任意形状へ変形するために必要な 5 個の独立なすべり系 (von Mises の条件) には足りないため、 \bar{a} 方向へのすべりだけではなく $\bar{c} + \bar{a}$ の錐面方向へのすべりの活動が起こる。しかし Fig 2.1 に示すように $\bar{c} + \bar{a}$ すべりの臨界分解せん断応力 (critical resolved shear stress; CRSS) は \bar{a} タイプのすべりに比べてかなり大きくすべりが起きにくいいため、双晶形成が起こることがある。

α 相は 882°C[19] 以上では体心立方構造 (BCC: $Im\bar{3}m$ [18]) を成す準安定の β 相 (β phase, β -Ti) へ同素変態し、1668°C の融点に達するまで維持される。この変態点は CP-Ti の不純物元素や合金元素の存在に対し敏感であり、特に O や N のような侵入型元素によって変態点はより高くなるが、V や Mo 等の添加によって変態点は低下し β 相がより安定化する。 α 相と β 相のそれぞれの結晶構造を Fig 2.2 に示す。

Ti-6Al-4V においても同様に温度変化によって α 相と β 相間の同素変態が生じるが、Ti 合金においては変態点 (transformation point) と呼ばれるものは存在せず、その代わりに β -transus 温度と呼ばれるものが存在し、Ti-6Al-4V の場合にはおよそ 995°C[20] である。Ti 合金では CP-Ti とは異なり、ある温度を境にして同素変態が一斉に生じるのではなく、 β -transus に低温側から近づくにつれて β 相体積率 (β volume fraction, β fraction) が上昇していき、 β -transus において β 相体積率が 100% に達する (Fig 2.3(a))。すなわち β -transus は $\alpha+\beta$ 温度域と β 温度域の境界であり、また同様に α 温度域と $\alpha+\beta$ 温度域の境界として α -transus があるが、 β 相安定化元素を極多量に含む Ti 合金を除き問題となることは普通ない。加工履歴にもよるが Ti-6Al-4V は室温においておおむね 4-10% 程度の β 相体積率を有するため、 $\alpha+\beta$ 合金 (alpha-beta alloy) と呼ばれている。

Ti 合金はその室温での β 相体積率によって分類され、それを示した図を Fig

2.4 に示す。α 型 Ti 合金は、室温で α 相が組織のほぼ全体を占める合金である。実用されている β 型 Ti 合金は準安定型であるので、冷間加工などによって部分的に α 相を含む。少量の β 安定化元素を添加した α 合金を Near-α 型 Ti 合金と呼び、極少量（2%程度まで）の β 相を含むが α 型に近い挙動を示し、クリープ特性では最も優れているため、航空機部品として広く用いられている。α+β 合金は α 安定化元素と β 安定化元素の両方を含み、室温でも多量の β 相が存在している。熱処理による強化ができない α 型 Ti 合金と異なり、α+β 型 Ti 合金では焼入れによる強度の向上が可能であるほか、延性も持ち合わせるバランスの良い合金である。それぞれの Ti 合金の特徴を Table 2.2 に示す。Ti-6Al-4V は α+β 合金であるため、加工性、溶接性、強度、延性などに優れた特性を示す。α+β 型合金と β 型合金の中間に Near-β 型合金の分類を設ける場合もある。

Ti 合金において、不純物元素や合金元素は相構成に大きな影響を及ぼし、その影響の違いによって Table 2.3 のように分類される。Al, O, C, N は α 相安定化元素（α-stabilizer）と呼ばれ、β-transus を押し上げて α 相を安定化させる。O, C, N はいずれも侵入型元素として固溶し、微量であっても著しく強度を上昇させるが、延性への悪影響が大きい（Fig 2.5）。Ti は O, N の固容量が大きく、熱処理などにより成長した酸素濃化層（α case, Fig 2.6）は機械加工や化学洗浄によるデスケーリングの対象である。そのため、α 安定化元素としては唯一置換型元素の Al が用いられている。Al の添加は Ti 合金の機械的特性を向上させるため（Fig 2.7）、ほとんどの実用合金には Al が含まれている。一方 Al の添加量が室温での固溶限である 7 wt.%程度を超えると HCP 構造の Ti₃Al 規則相からなる α₂ 相（δ 相とも）が第 2 相として析出する。α₂ 相が靱性や対応力腐食性に悪影響を持つことが、Ti-6Al-4V を含む多くの合金で Al 量が 7 wt.%以下に制限されている理由である。さらに多くの Al を含有させたい場合には、後述する β 相安定化元素や中性元素をさらに添加させる。なお、さらに多量に Al を添加すると γ 相と呼ばれる TiAl 相を形成する。このような γ/α₂ 二相型の TiAl 基合金は Ni 基超合金と遜色ない耐用温度を示すことから、軽量耐熱材料としてタービンブレード等で用いられている。

α 相安定化元素に対していくつかの合金元素は β 相安定化元素（β-stabilizer）に分類されるが、その性質の違いによってさらに 2 つに分けられる。

β 相全率固溶型元素（β-isomorphous）である V, Nb, Mo は HCP 構造の β 相と同素体であり、全率固溶体を形成する。金属化合物を作らないので添加元素としては好ましい性質を持つ。一方 β 相共析型元素（β-eutectoid）である Cr, Mn, Fe, Si は β 相と共析相を形成し、全率固溶型元素に比べて β-transus を低下させる効果がより強い（β 相安定化能がより大きい）。そのため β 相率の大きな α-β 合金や β 合金に多く添加されている。いずれの元素も β 相を安定化させる。また H

も β -transus を低下させるため β 相安定化元素に分類されるが、脆化による悪影響が著しいため、含有量は厳しく制限される。

Zr, Hf は中性元素 (Neutral) に分類される。Sn は β -transus をやや低下させるがその影響は小さいため中性元素とみなされる。これらの元素は Ti 同様に低温で HCP 構造を、高温で BCC 構造をとるので Ti の α 相と β 相のどちらにもよく固溶する。 α 相を固溶強化しクリープ特性などを向上させるため添加される。

以上、4 種類の合金元素 X をそれぞれ添加した時の Ti-X 2 元系状態図を Fig 2.8 に示す。本研究の対象である Ti-6Al-4V では、Al が α 安定化元素、V が全率固溶型の β 安定化元素に分類される。Fig 2.3(b) が示すように、高温から室温に近づき β 相体積率が減少していくのに伴い β 相安定化元素である V は β 相内に集中するようになり、 $V(\beta)$ は増加していく。また α 相安定化元素である Al は β 相内から α 相内へ拡散・移動し、 $Al(\beta)$ は減少していく。この時、 α 相は組織の大部分を占めているため、 β 相と比べてかなり小さな傾きで $Al(\alpha)$ は増加し $V(\beta)$ は減少する。以上から、室温において β 相は周囲の α 相に比べてより高い濃度の V を含むため、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) で反射電子像 (backscattered electron image; BSE image) を得ると、より高いコントラストで映し出される。

α 相と β 相間の同素変態の他にも Ti 合金においては様々な相変態機構が存在し、Table 2.4 にまとめられている。

HCP 構造の ω 相は準安定の遷移相であり、残留 β 相が α 相に変態する際に、 β 安定化元素の拡散移動が不十分であることで生じる。 ω 相は焼入れ ω 相 (athermal ω) と時効 ω 相 (isothermal ω) の 2 種類があり、析出形態の違いによって識別される。 ω 相は強度を著しく上昇させるが延性を致命的に低下させるため (ω 脆化)、通常は忌避される。そのため実用合金では高温焼戻しによって $\alpha+\beta$ の二相状態に戻すことで ω 脆性を回避する。三方晶 (Tri: $P-3m1$ [21]) と六方晶 (HCP: $P6/mmm$ [22]) の ω 相が報告されており、Massalski ら [23] は六方晶だと結論づけているが、Banerjee ら [24] は溶質原子濃度によってどちらの構造をとるかが決まると述べている。

α' 相 (HCP 構造) と α'' 相 (斜方晶構造) は高温からの冷却過程で β 相が無拡散変態することで生成するマルテンサイト相であり、Ti 合金中の β 相安定化元素の量が多い場合には α'' が生じ少ない場合には α' が生じる。Ti 合金中のマルテンサイト変態と α' 相、 α'' 相については 2.1.2 節で詳述する。

β' 相は主に β 型合金で見られる相で、 ω 相変態が起こらなかった領域において均一に分布して生じる、溶質濃度が低い準安定の規則相 (solute lean metastable ordered phase) である。 $\beta \rightarrow \beta + \beta'$ の二相分離後に長時間時効を行うことにより、 β' 相は平衡相である α 相へ変態する ($\beta + \beta' \rightarrow \alpha + \beta$)。

β 相から析出する α 相には 2 種類があり, Type 1 α は母相である β 相との間に, Fig 2.9 に示すような Burgers の方位関係 $(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$ と $[1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ を保ちながら析出した組織であり, Widmanstätten pattern を形成する. この組織については次の 2.1.2 節で詳述する. もう 1 種類の α 相は Type 2 α と呼ばれるもので, 母相である β 相との間に Burgers の方位関係のような決まった方位関係を持たず, 微粒子のコロニーとして析出する.

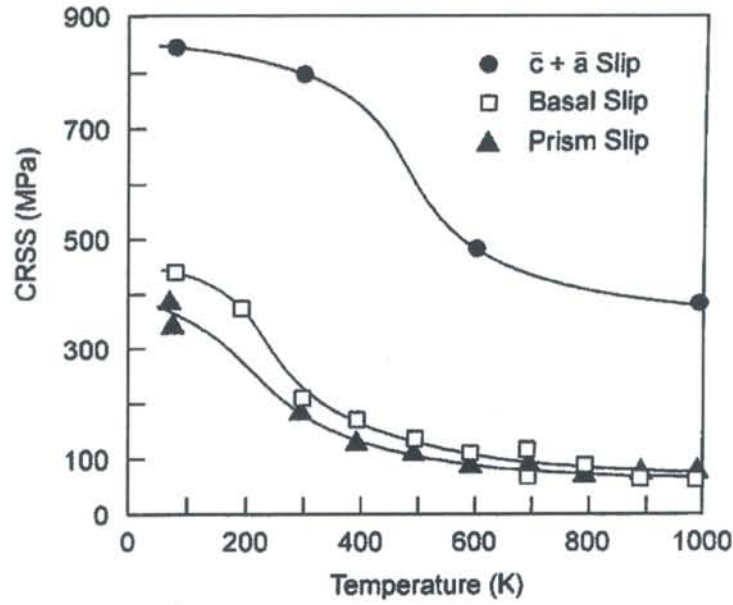


Fig 2.1 Temperature dependence of CRSS for slip with \bar{a} and $\bar{a} + \bar{c}$ Burgers vectors in single crystals of Ti-6.6Al. [19]

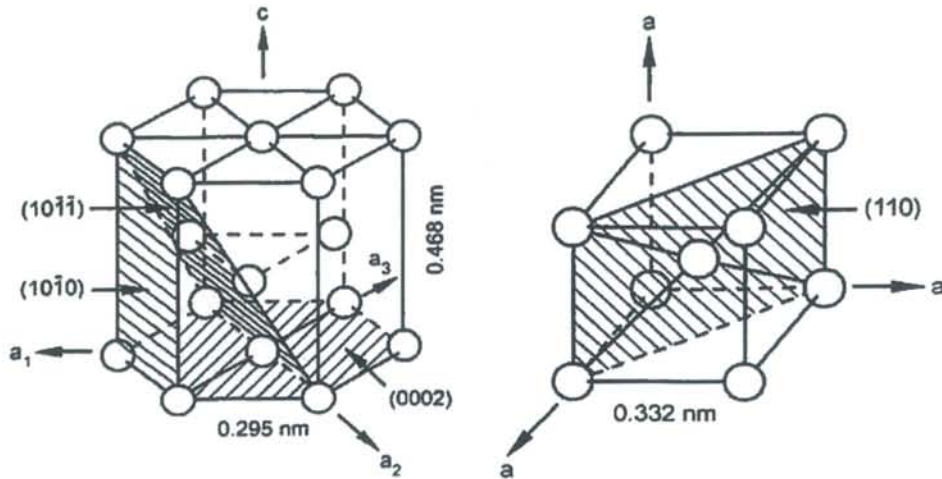


Fig 2.2 Unit cells of α phase and β phase. [19]

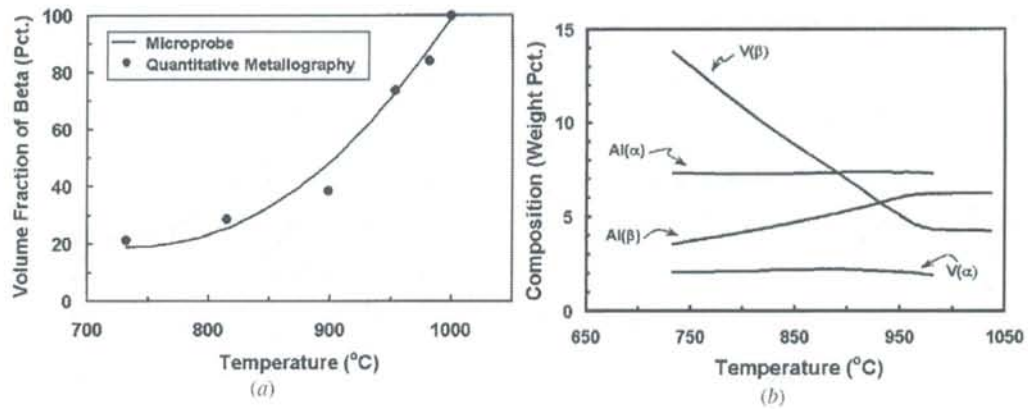


Fig 2.3 Phase equilibria data for Ti-6Al-4V program alloy: (a) beta-approach curve and (b) phase compositions. [25]

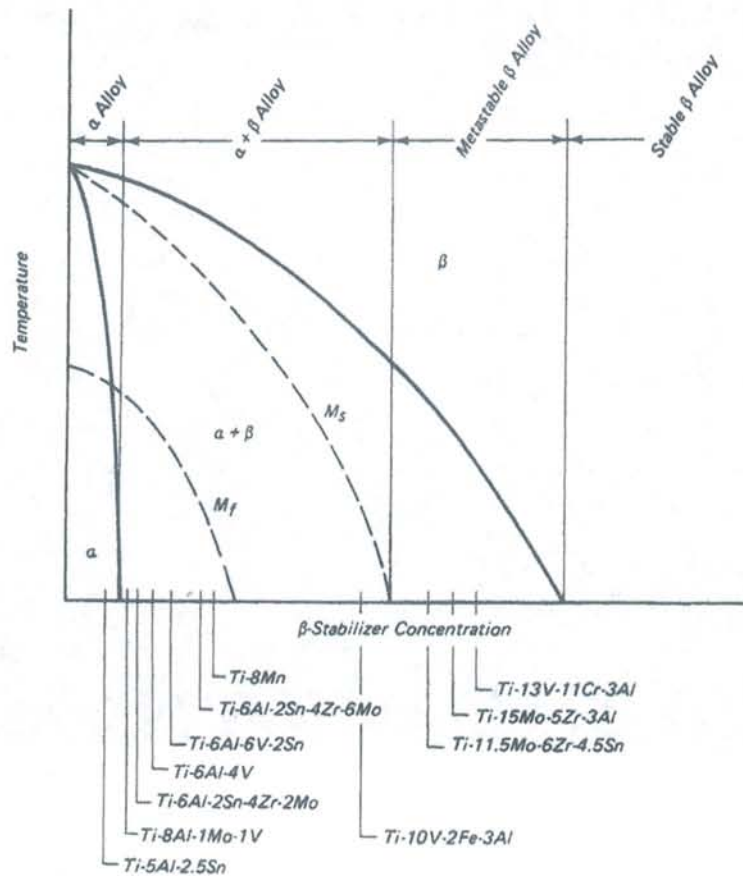


Fig 2.4 Some U.S. alloy compositions relative to a pseudo-binary titanium phase diagram. [26]

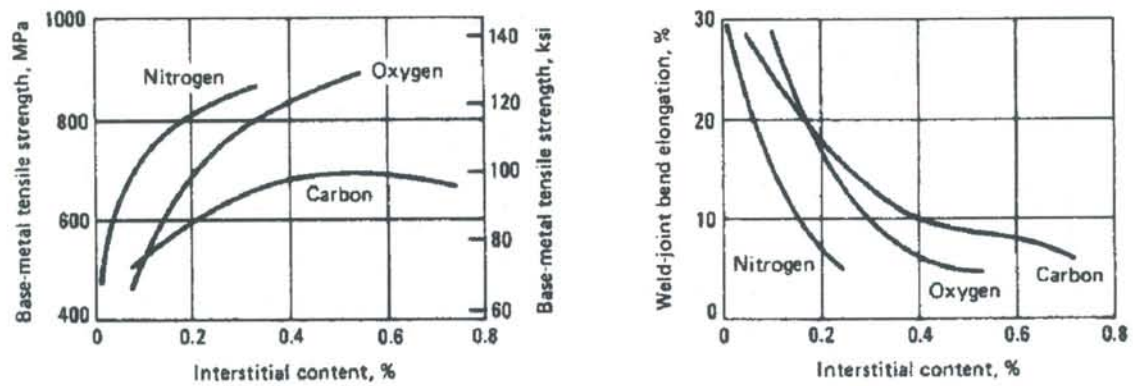


Fig 2.5 Effect of interstitial elements content on strength and ductility of unalloyed titanium. [26]

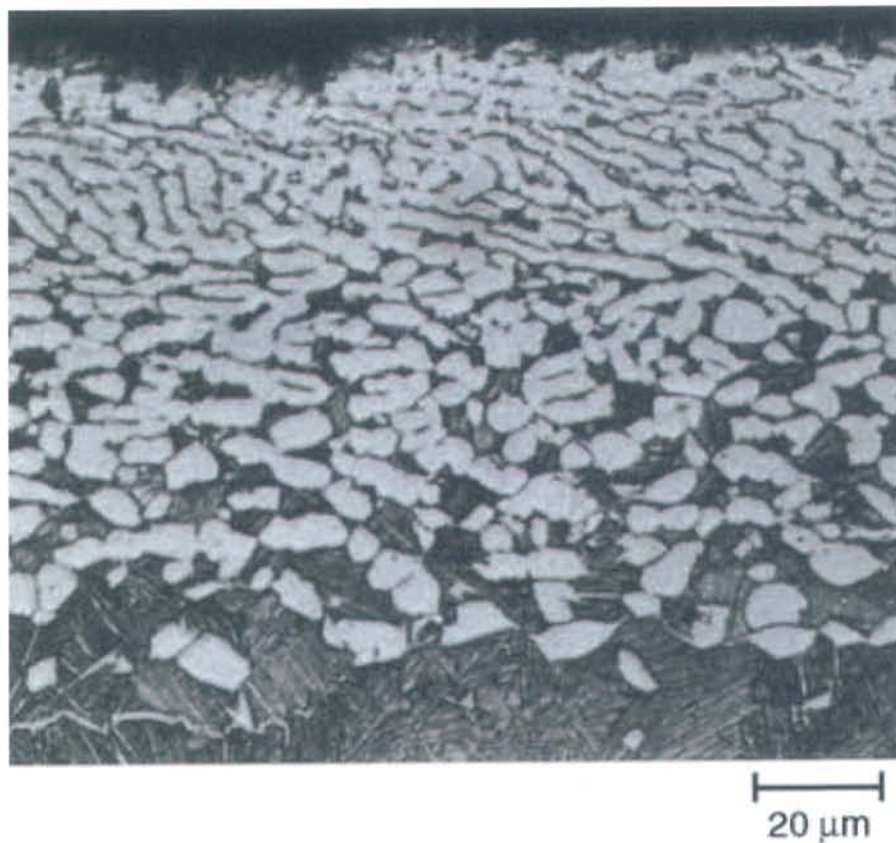


Fig 2.6 Ti-7Al-2Mo-1V plate, heated to 1010 °C, which is above the beta transus. Surface layer of white, oxygen-stabilized alpha (alpha case); the remainder of the structure is acicular alpha (transformed beta). [27]

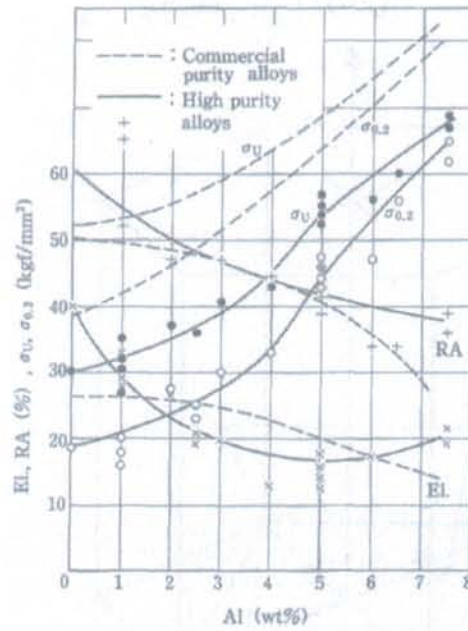


Fig 2.7 Effect of Al content on strength and ductility of unalloyed titanium. [28]

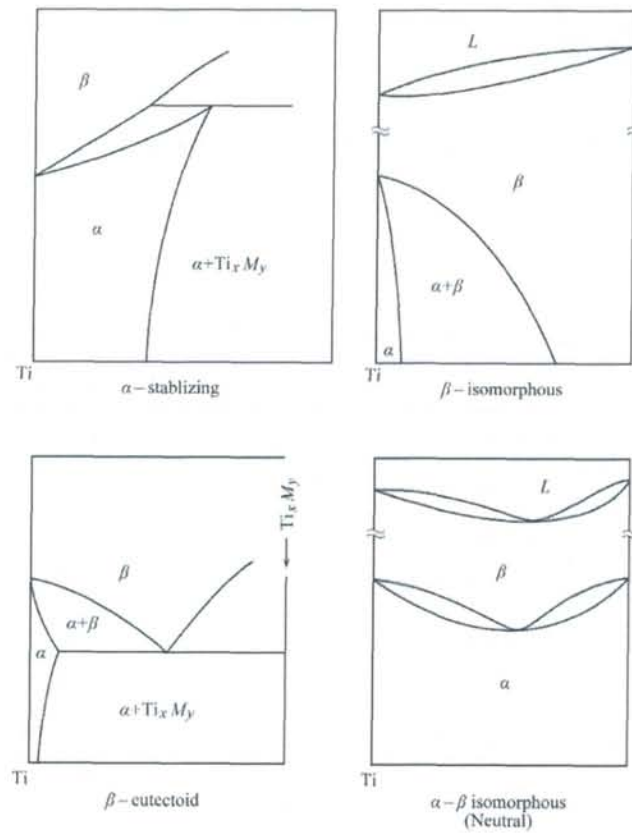


Fig 2.8 Ti-X phase diagram. [28]

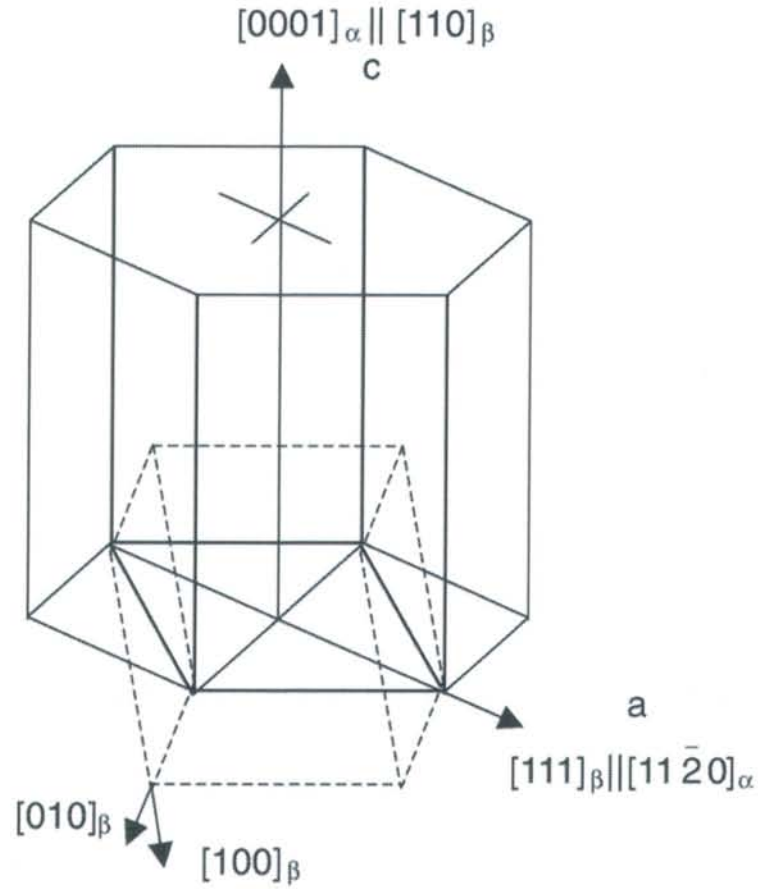


Fig 2.9 The lattice correspondence complied with Burgers orientation relationship for β , and α' (α) transformation. [29]

Table 2.1 Physical and mechanical properties of CP-Ti and Ti-6Al-4V.

	CP-Ti	Ti-6Al-4V
Alloy Type	α	$\alpha+\beta$
Year of Introduction	(1791)	1954
Density	4.51 g/cm ³	4.43 g/cm ³
Modulus of Elasticity	120 GPa	113.8 GPa
β -transus	882 °C	995 °C
Melting Point	1668 °C	1604–1660 °C
Specific Heat Capacity	0.5223 J/g·K	0.5263 J/g·K
Ref.	[26]	[20]

Table 2.2 Schematic showing effects of alloys elements on structure and some selected properties (representative alloys noted). [26]

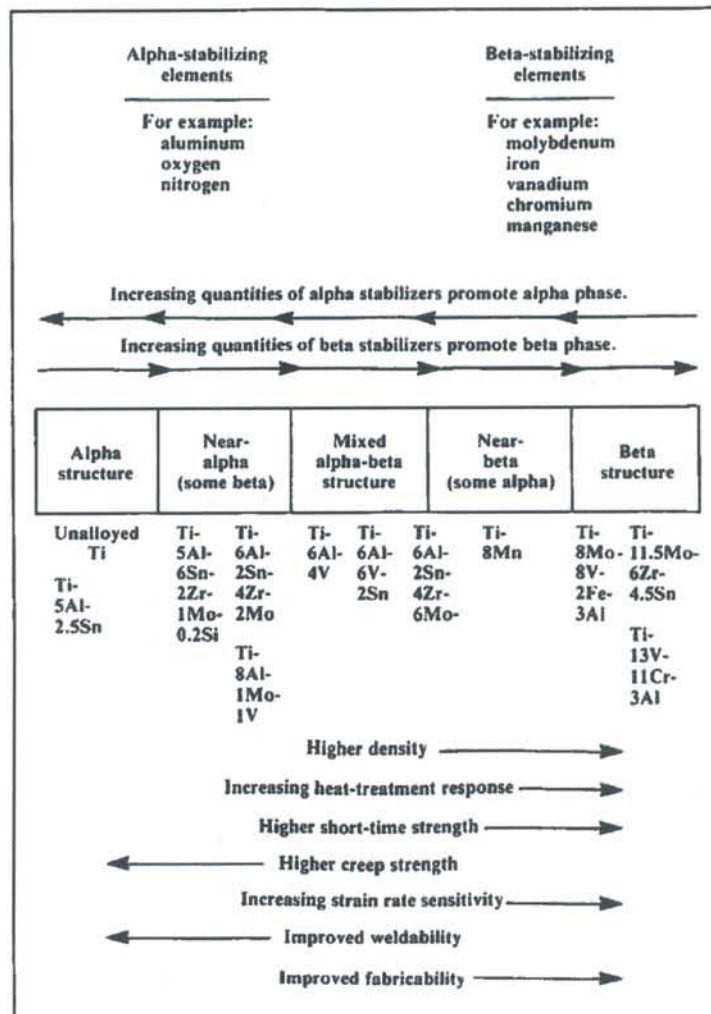


Table 2.3 classification of some alloying elements used in titanium.

α -stabilizing	β -isomorphous	β -eutectoid	Neutral
Al	V	Cr	Zr
O	Nb	Mn	Hf
N	Mo	Fe	Sn
C		Si	

Table 2.4 Phase transformation observed in titanium alloys. [28]

	transformation	process
I	decomposition of β phase during quenching	(I) martensitic transformation : $\beta \rightarrow \alpha', \alpha''$ (II) athermal ω phase : $\beta \rightarrow \omega_{ath} + \beta$
II	decomposition of β phase or $\alpha + \beta$ phase during isothermal transformation	$\beta(\beta + \alpha) \rightarrow \alpha'', \alpha''_{rich}, \alpha''_{lean}$ $\beta', \beta'_{rich}, \beta'_{lean}$ Type1 α , Type2 α
III	decomposition of retained β -phase	(I) isothermal ω phase : $\beta_r \rightarrow \omega_r + \beta$ (II) phase separation : $\beta_r \rightarrow \beta' + \beta$ (III) α phase formation : $\beta_r \rightarrow \alpha + \beta$ (Widmanstätten α , Raft α) (IV) compound precipitation : $\beta_r \rightarrow \text{ordered } \alpha_2 + \beta$, $\beta_r \rightarrow \text{ordered } \beta' + \beta$ (V) stress-induced martensite (VI) isothermal martensite
IV	decomposition of martensite	(I) $\alpha'(\beta\text{-isomorphous}) \rightarrow \alpha + \beta$ $\alpha'(\beta\text{-eutectoid}) \rightarrow \alpha + \text{Comp.}$ (II) $\alpha''(Ms^{a''} \gg R.T.) \rightarrow \alpha + \beta$ $\alpha''(Ms^{a''} = R.T.) \rightarrow \alpha'' + \beta$
V	α phase formation through intermediate phase	(I) $\beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta$ (II) $\beta + \beta' \rightarrow \alpha + \beta$
VI	eutectoid decomposition	(I) active eutectoid reaction : pearlitic texture (Cellular reaction) (II) mild eutectoid reaction : massive production (Cellular reaction)
VII	precipitation from α solid solution	(I) compound precipitation (II) α_2 phase precipitation
VIII	formation of interfacial phase	α/β interface phase formation during slow cooling

2.1.2 Ti-6Al-4V の熱処理

α 型合金とは異なり、Ti-6Al-4V のような $\alpha+\beta$ 合金では、二相合金であることから粒径の粗大化を抑えながら機械的特性の向上を実現することができるため、熱処理がより重要である。目的と条件によって、熱処理目的と方法の違いに従って以下の 4 つに分類される；①応力解放（製造時に導入された残留応力低減）、②焼鈍（望ましい延性や機械的特性を引き出し、組織の安定性を向上させる）、③溶体化処理（機械的強度の向上）、④時効処理（マルテンサイト相や遷移相の分解）。このうち時効処理は溶体化処理の後に続けて用いられるのが普通である。

Table 2.5 に製造方法と熱処理ごとの典型的な Ti-6Al-4V の機械的強度を示す。Ti-6Al-4V の従来的な製造法には鋳造、鍛造、粉末冶金があるが、いずれの場合にも異なる微視組織を呈するため、それぞれのまま材の間には強度差が表れる。また熱処理によっても微視組織は全く変化し、強度に影響をもたらす。

Ti-6Al-4V で工業的に用いられる代表的な熱処理条件を Table 2.6 に示す。合金の使用目的に対して最適な機械的特性を引き出すための条件が選択され使用される。 $\alpha+\beta$ 合金の熱処理において重要な条件は主に次の 3 つである。

1. 熱処理温度が β -transus を超える (super-transus) か越えないか (sub-transus)
2. 溶体化処理 (Solution treatment) がある場合の冷却速度
3. 熱処理の段数 ($\alpha+\beta$ 合金では、普通、1 あるいは 2 段階)

このうち $\alpha+\beta$ 合金で最も重要なのは 1. の β -transus を超える温度条件か否かであり、Fig. 2. 10 に示すように、両者は全く異なる組織を呈する。sub-transus、すなわち $\alpha+\beta$ 領域では、 β 相に変態せず残った α 相粒が粗大化し、初析 α (primary α) と呼ばれる組織となり、特に β -transus の直下 (T_β より 50°C 程度低い温度) の熱処理において顕著である。一方、super-transus の β 領域では全ての α 相粒は β 相へと変態し、高温のために β 相は著しく粗大化する。しかし冷却とともに β 相は徐々に分解し始め、次のように相変態を起こす。

冷却速度が大きい場合： $\beta \rightarrow \alpha' \text{ or } \alpha''$

冷却速度が小さい場合： $\beta \rightarrow \alpha + \beta$

両方の場合で、 β 領域において粗大化した β 相粒は室温においては維持されず、室温では 0-10%程度の β 相が残るのみである。これを残留 β 相 (retained β phase) と呼び、しばしば β_r と書き表す。また β -transus 直下の溶体化域や β 領域で存在した粗大な β 相粒を旧 β 粒 (prior β phase grain) と呼ぶ。

冷却速度が小さい場合、 β 相は Fig. 2. 11 のような過程で $\alpha+\beta$ へと分解する。

この時 α 相が形成する特徴的な組織は Widmanstätten pattern と呼ばれるもので、18 世紀初頭に隕鉄中で初めて見出されたものである。 β -transus 以上にまで昇温された $\alpha+\beta$ 型合金が除冷されて β -transus 以下になると、準安定の β 相粒界上で α 相核が生成する。ここで α -Ti において c 軸の平行方向より垂直方向の熱伝導度がより大きいことが、それぞれの方向に対する電気伝導度のデータと、金属の電気伝導度と熱伝導度の比例関係を示した Wiedemann-Franz 則より推定される [30]。

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L$$

ここで $\kappa[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ は熱伝導率、 $\sigma[\text{S}/\text{m}]$ は電気伝導率、 $T[\text{K}]$ は絶対温度、 $L[\text{W}\cdot\Omega/\text{K}^2]$ はローレンツ数 (Lorenz number) で金属の種類によらない定数である。

また、拡散係数 (テンソル量) は立方晶では主成分は等しく等方的であるが、一方、六方晶では a 軸と c 軸方向の拡散係数が異なる。Al や V のような遷移金属溶質原子の拡散速度は c 軸の平行方向により大きな値を持つので [31]、合金元素は c 軸方向に拡散しようとし、板状 α 相の側面へ合金元素が押し出され、その成長は持続する。板状 α 相は母相の β 相と Burgers の方位関係 $(110)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha}$ を保ちながら β 相の $\{110\}$ 方向に向かって成長し β 相を仕切る平行な板状 α 相群となる。板状 α 相と層間 β 相との結晶方位関係を Fig. 2. 12 に示す。この結晶面に平行に、同じ Burgers の結晶方位関係を持った板状 α 相群がそれぞれ独立に成長することで、Widmanstätten 組織特有のパターンになる。 $\{110\}_{\beta}$ の 1 つの面に平行な板状 α 相群が他の $\{110\}_{\beta}$ 面に平行な板状 α 相群にぶつかると、 α 相同士の大傾角の結晶粒界が生じる。成長はそこで妨げられ、大傾角粒界を持つ板状 α 相同士はその結晶方位の差のため、高温中においても粒同士が吸収し合うことなく粒形状を維持し続ける。これが Widmanstätten 組織の生成過程である。

水中での焼入れのように冷却速度が大きい場合、 β -transus 以上で存在した β 相は α' 相 (HCP: $P6_3/mmc$ [32]) または α'' 相 (Ortho.: $Cmcm$ [32]) と呼ばれるマルテンサイト相へ無拡散変態を起こす。 $\beta \rightarrow \alpha'$ 相のせん断変形を伴ったマルテンサイト変態機構を Fig. 2.13 に示す。(a) \rightarrow (b) の過程では $(1\bar{1}2)_{\beta}$ 面に沿って $[\bar{1}11]_{\beta}$ 方向 (あるいは $(112)_{\beta}$) にせん断し、(b) \rightarrow (c) の過程では (110) 面にそって 1 原子面おきに逆ずれを起こして HCP 構造へ変わる。このような変形では外形の変化を生じるが、現実には周囲の拘束があるため、変態時には双晶や転位などの格子欠陥が導入され、焼戻し時には析出物の生成地点となる。 α' 相は約 60 GPa の低ヤング率と 1000 MPa 以上の高強度特性を持ちながら冷間加工性に富むため、それを利

用した新加工プロセス (α' プロセッシング) が注目されている[33,34]. α' 相から成る針状組織 (acicular structure, or plate-like structure) がマルテンサイト変態によって形成される. CP-Ti あるいは合金元素の含有量が極めて少ない Ti 合金では massive な α' マルテンサイトが生成し, 50–100 μm 程度の大きさを持つ. 溶質元素 (β 相安定化元素) を多く含む Ti 合金では, 六方晶構造を維持できる対象性を失ってマルテンサイトは斜方晶構造をとり, これは α'' 相と呼ばれる.

α' 相と α'' 相の存在比は β 相の化学組成によって決定される. 100%の β 相体積率を示す β -transus から温度を低下させると β 相体積率が減少するにつれて β 相の V 濃度は上昇していき, マルテンサイト変態開始温度 M_s は局所的に低下していく (Fig 2. 14). M_s が局所的に室温以下となる $\geq 15\%V$ では β 相は焼入後も残留するようになり, $10\pm 2\%V$ では β 相が部分的に残留し残りは α'' 相にマルテンサイト変態する. Ti-6Al-4V においては, 約 750–900°C で焼入をした場合にこれが生じる. $\geq 900^\circ\text{C}$ では β 相体積率は十分に増加し β 相中の V 濃度が減少するため, 焼入によって α' 相が生じるようになる[35]. β -transus 以上の温度 ($T > T_\beta = 995^\circ\text{C}$) では初析 α 相は生成されず, α' 相のみが生じる. すなわち焼入温度が $\geq 995^\circ\text{C}$ で $\beta \rightarrow \alpha'$, 900–995°C で $\beta \rightarrow \alpha' + \alpha$, 750–900°C で $\beta \rightarrow \alpha'' + \alpha$ となる. 750°C 以下では β 相の体積率は室温での体積率と同じ程度であるため, 焼入を行ってもマルテンサイト変態は生じず β 相はそのまま残留する.

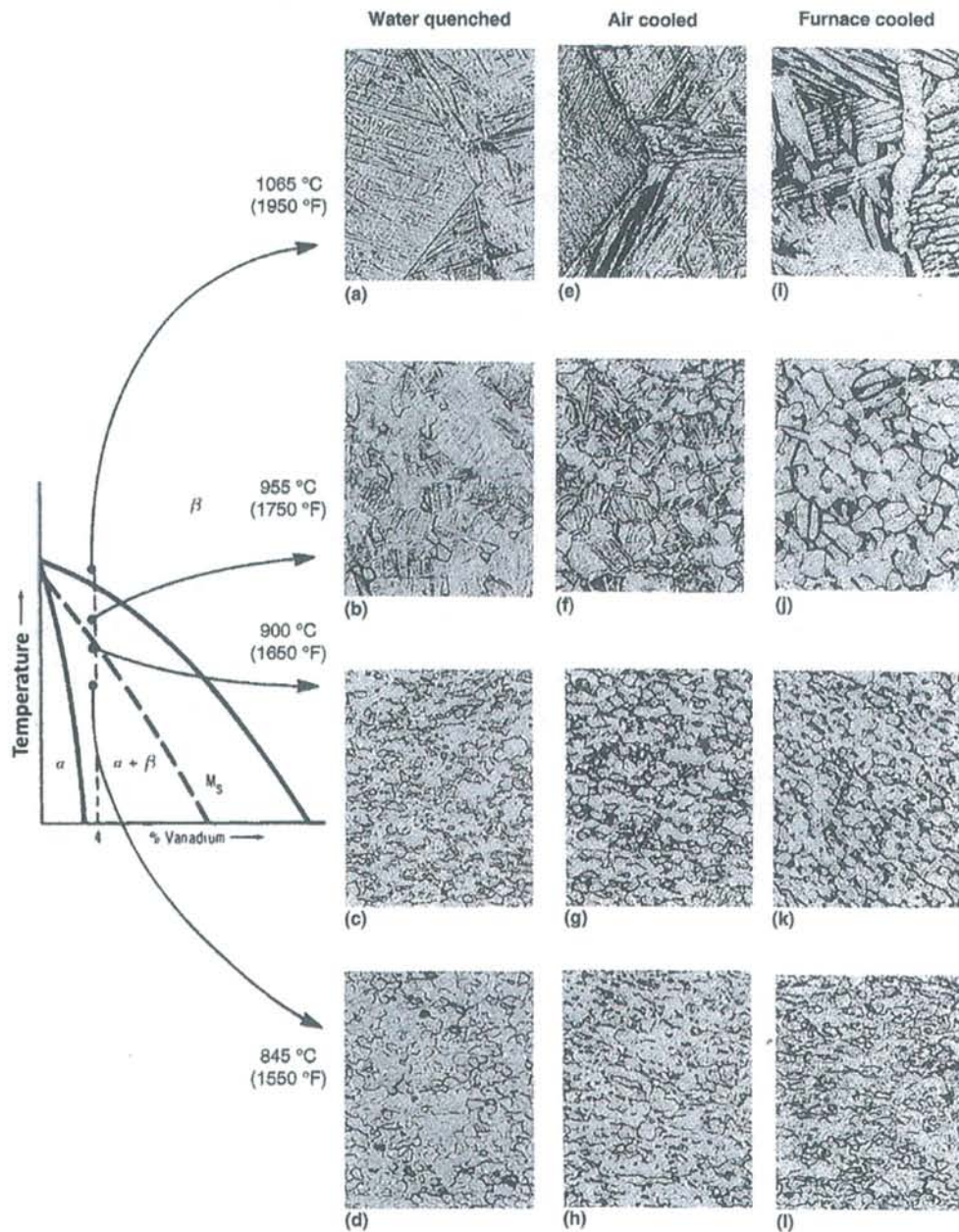


Fig. 2. 10 Effect of cooling rate on the microstructure of Ti-6Al-4V. (a) $\alpha' + \beta$; prior beta grain boundaries. (b) Primary α and $\alpha' + \beta$. (c) Primary α and $\alpha' + \beta$. (d) Primary α and metastable β . (e) Acicular $\alpha + \beta$; prior beta grain boundaries. (f) Primary α and acicular $\alpha + \beta$. (g) Primary α and acicular $\alpha + \beta$. (h) Primary α and β . (i) Plate-like $\alpha + \beta$; prior grain boundaries. (j) Equiaxed α and intergranular β . (k) Equiaxed α and intergranular β . (l) Equiaxed α and intergranular β . [26]

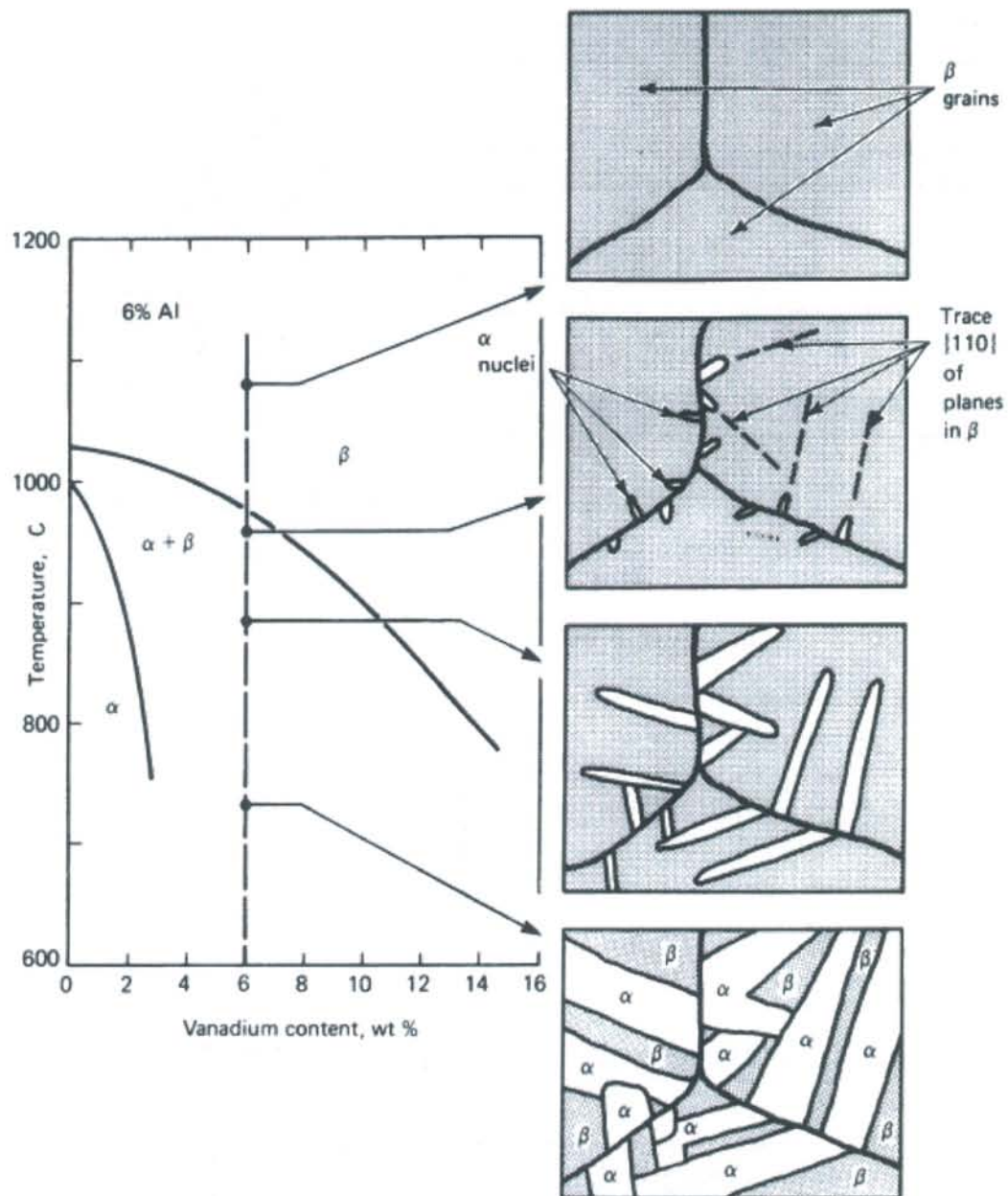


Fig 2.11 Microstructures achieved at various intermediate temperatures by slowly cooling from above the β transus. Final microstructure consist of plates of α (white) separated the β phase (dark). [26]

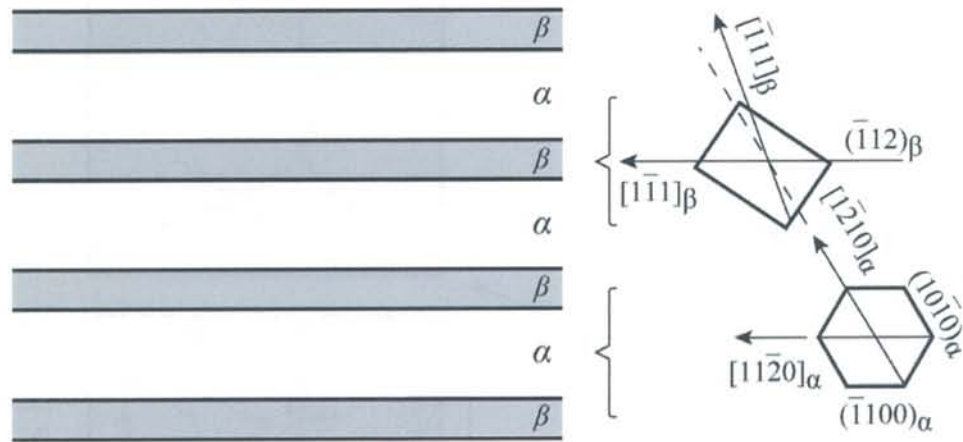


Fig 2.12 Schematic representation of the crystallographic relationship between α plates and β matrix in α colonies. [19]

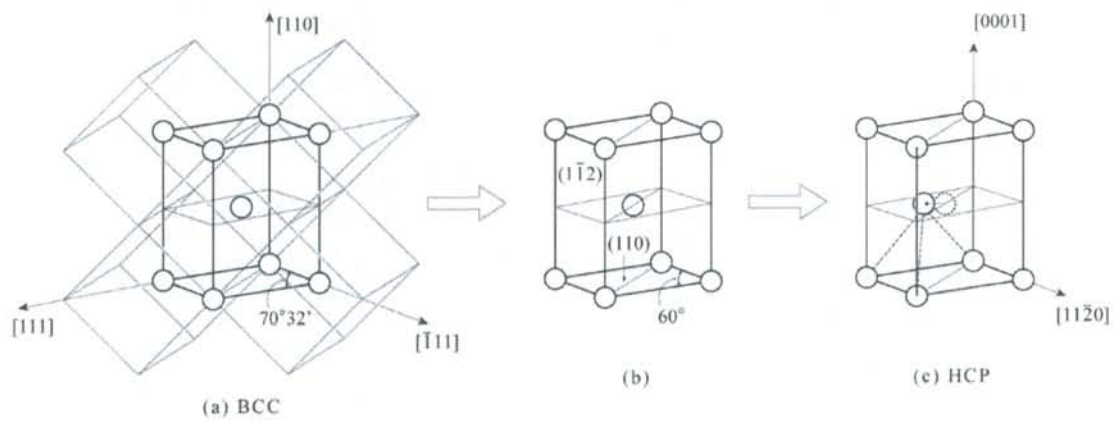


Fig. 2.13 BCC (β phase) to HCP (α , α' phase) transformation. [28]

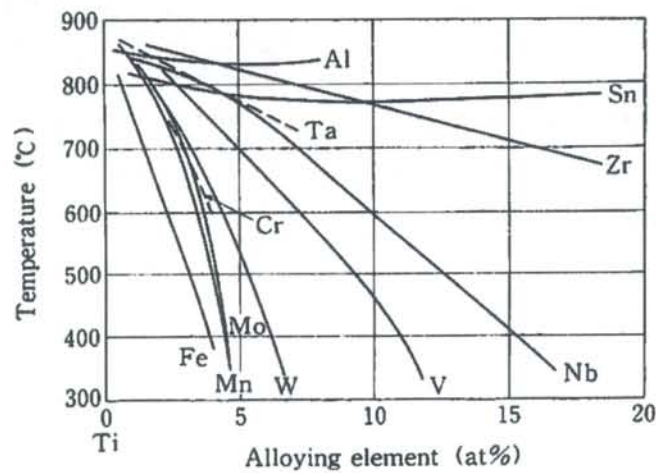


Fig. 2.14 Effect of alloy elements on M_s temperature of titanium. [28]

Table 2.5 Comparison of typical room temperature properties of wrought, cast and P/M unalloyed titanium and Ti-6Al-4V. [26]

Product and condition	Tensile strength		Yield strength		Elongation, %	Reduction in area, %	Charpy impact strength		Fracture toughness	
	MPa	ksi	MPa	ksi			J	ft · lbf	MPa√m	ksi√in.
Unalloyed titanium										
Wrought bar, annealed	550	80	480	70	18	33	35(a)	26(a)
Cast bar, as-cast	635	92	510	74	20	31	26(a)	19(a)
P/M compact, annealed(b)	480	70	370	54	18	22
Ti-6Al-4V										
Wrought bar, mill annealed	965	140	875	127	13	25
Wrought bar, recrystallize annealed	970	141	875	127	16	27	27	20	52	47
Wrought bar, beta annealed	955	139	860	125	9	21	91	83
Cast bar, as-cast	1000	145	895	130	8	16	107	97
Cast bar, annealed	930	135	825	120	12	22	17.5	24	103	94
Cast bar, annealed(d)	895–930	130–135	825–855	120–124	6–10	10–15
Cast bar, STA(e)	935–970	136–141	855–900	124–131	5–8	6–14
Cast bar, STA(f)	965–1025	140–149	860–925	125–134	5–8	10–14
Cast bar, HIP	1000	145	870	126	8	16	109	99
P/M compact, annealed(b)	825–855	120–124	740–785	107–114	5–8	8–14
P/M compact, annealed and forged(c)	925	134	840	122	12	27
P/M compact, STA(g)	965	140	895	130	4	6

P/M, powder metallurgy; STA, solution treated and aged; HIP, hot isostatically pressed. (a) Charpy values at -40°C (-40°F). (b) $\sim 94\%$ dense. (c) Almost 100% dense. (d) Annealed at 730 or 845°C (1345 or 1555°F). (e) Alpha-beta STA: 955°C , 1 h, cool + 620°C , 2 h (1750°F , 1 h, cool + 1150°F , 2 h). (f) Beta solution treated and aged STA: 1025°C , 1 h, cool, + 620°C , 2 h (1875°F , 1 h, cool + 1150°F , 2 h).

Table 2.6 Summary of heat treatments for alpha-beta titanium alloys. [26]

Heat treatment designation	Heat treatment cycle	Microstructure
Duplex anneal	Solution treat at $50\text{--}75^{\circ}\text{C}$ below T_{β} , air cool and age for 2–8 h at $540\text{--}675^{\circ}\text{C}$	Primary α , plus Widmanstätten $\alpha+\beta$ regions
Solution treat and age (STA)	Solution treat at $\sim 40^{\circ}\text{C}$ below T_{β} , water quench and age for 2–8 h at $535\text{--}675^{\circ}\text{C}$	Primary α , plus tempered α' or a $\beta-\alpha$ mixture
Beta anneal	Solution treat at $\sim 15^{\circ}\text{C}$ above T_{β} , air cool and stabilize at $650\text{--}760^{\circ}\text{C}$ for 2 h	Widmanstätten $\alpha-\beta$ colony microstructure
Beta quench	Solution treat at $\sim 15^{\circ}\text{C}$ above T_{β} , water quench and temper at $650\text{--}760^{\circ}\text{C}$ for 2 h	Tempered α'
Recrystallization anneal	925°C for 4 h. cool at 50°C/h to 726°C , air cool	Equiaxed α with β at grain-boundary triple
Mill anneal	$\alpha-\beta$ hot work plus anneal at 750°C for 30 min to several hours and air cool	Incompletely recrystallized α with a small volume fraction of small β particles

2.2 Additive manufacturing (AM)

今日、付加製造(AM: Addictive Manufacturing)は、従来用いられてきた除去加工(切削加工)と成形加工(塑性加工)に並ぶ第3の加工法として注目を集めている。光硬化樹脂にUVなどを照射することにより積層する光造形機が1980年代に考案・実用化されて以降、付加製造機は主に試作品の制作用の装置として長らく見做されてきた。しかし近年では樹脂に留まらず各種金属・合金や石膏、プラスチックなどにも使用可能な材料の範囲が広がり、実用部品の製造にも適用ができるほど精密かつ空隙のほとんどない緻密な積層物が造形可能になった。

緒言で前述したように、粉末床溶融結合方式(powder bed fusion; PBF)は付加造形法(Additive manufacturing)の一種であり(分類はFig. 1.2を参照)、『金属3Dプリンター』として知られている装置の多くが採用している方式である。使用する熱源がレーザーであるかビームであるかによってその機構には多少の差異が生まれるが、その違いは主にレーザーないし電子ビームの走査機構部におけるものであり、それ以外の機構は両者において基本的に同一である。

Fig 2.15 に SLM 装置の概略図を示す。この装置中で、積層プロセスは Fig 2.16 に示すように、以下の手順で実行される。

1. エレベーターと呼ばれるベースプレートの表面に、リコーターを用いて指定の厚さで金属粉末層を敷き詰める。
2. レーザー発振器から放出されたレーザービーム(レーザー源としては Yb ファイバーレーザーや CO₂ レーザー等)をガルバノミラーによって反射させることで、金属粉末層の任意の地点を溶融させる。入力した 3D-CAD データから作成した一層分の2次元スライスデータに従って、レーザーを走査させる。
3. 走査終了後、一層分の厚さだけエレベーターを下げて、リコーターを用いて次の粉末層を敷き詰める。
4. 上の2と3を繰り返して、造形物全体が完成する。造形物周囲の未焼結粉末は、同じ粉末を空気圧で吹き付けることで取り除く。ベースプレートと造形物を放電加工などによって切り離す。

Fig 2.17 に EBM 装置の概略図を示す。走査機構部および電子線発生装置の構造は走査型電子顕微鏡(SEM)によく似ていて、加熱されたタングステンフィラメントから放出された電子をアノードによって加速し、集束レンズで焦点を合わせ、偏向コイルで走査の制御を行う。

造形チャンバー内の積層プロセスの手順はSLM装置の場合と大きくは変わらないが、EBM法の場合には、各層を走査する前に予備加熱と呼ばれる工程を実施する。

レーザー光の電界により金属粉末表面の自由電子を振動させて格子振動を引き起こす[36]SLM 法とは異なり、EBM 法では加速電子が金属粉末中の原子と衝突して失われた運動エネルギーが熱エネルギー（格子振動）に変換されることで照射部の温度を上昇させる[37]。この時電子は金属粉末内に蓄積し、やがて負に帯電し始める。さらに電子ビームを照射し続けると、負に帯電した金属粉末同士でクーロン力による斥力が発生し、粉末の飛散が起こる[38]。チャージアップと呼ばれるこの現象の発生は造形物の最終状態に深刻な影響を及ぼし、ポーラス形状のように空孔を多く含む状態となる[39]。

これを防ぐために、EBM 法の予備加熱工程では、粉末床全体を走査して $0.5 \sim 0.8T_m$ の温度域 (T_m は金属粉末の融点) まで加熱することで粉末を仮焼結させる。粉末同士が仮焼結することで、プロセス時の個々の粉末の帯電を妨げることができる。また副次的な効果として、溶融凝固にともなって発生する残留応力が著しく低減され、また、サポートも SLM 法より簡易なもので十分となる。SLM 法で、造形後の応力除去のために焼鈍熱処理が必要であるのとは対比的である。予備加熱工程は、SLM 法におけるガルバノミラーのような機械機構部を持たず、電磁レンズを用いて走査制御を行う EBM 装置でのみ可能である。

一方、この予備加熱工程で粉末が仮焼結されるため、造形後の粉抜きは SLM 法より困難なものとなるため、複雑流路を持つ部品の造形には不向きである。また、電気抵抗度が大きい金属材料では、仮焼結を施してもチャージアップ現象を起こすことがあるため、EBM 法が適応可能な材料は SLM よりも幅が狭い。

SLM 法と EBM 法の違いを、本研究で用いた積層造形機 (EOSINT M280, Arcam A2X) を例に上げて比較したものが Table 2.7 である。SLM は EBM に対して、使用可能材料の豊富さ、造形精度、表面粗さ、残留粉末除去の容易さという点において有利である。一方、EBM と異なり予熱工程が無いことに加え、真空ではなく不活性ガス中で造形を行うため、溶融後に凝固した層は急冷により収縮する。上下層の温度の違いとそれによる上層の収縮のために下に凸のそりが上層に生じる。結果 SLM で積層造形した部品には大きな残留応力が発生し、変形を防止するための強固なサポートと造形後の応力除去工程が必要となることが大きな問題点である。

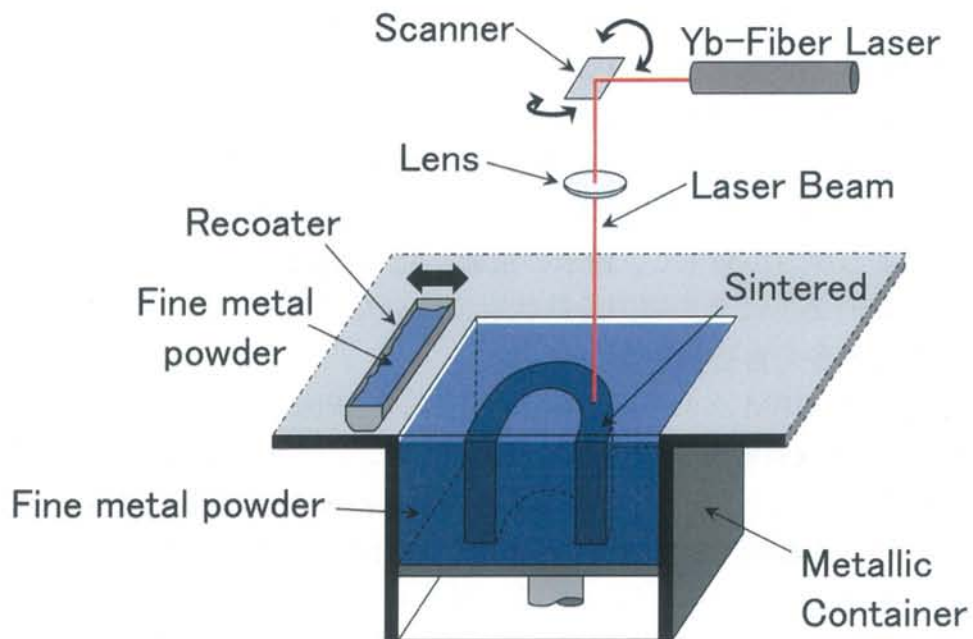


Fig 2.15 Schematic diagram of selective laser melting (SLM) machine.

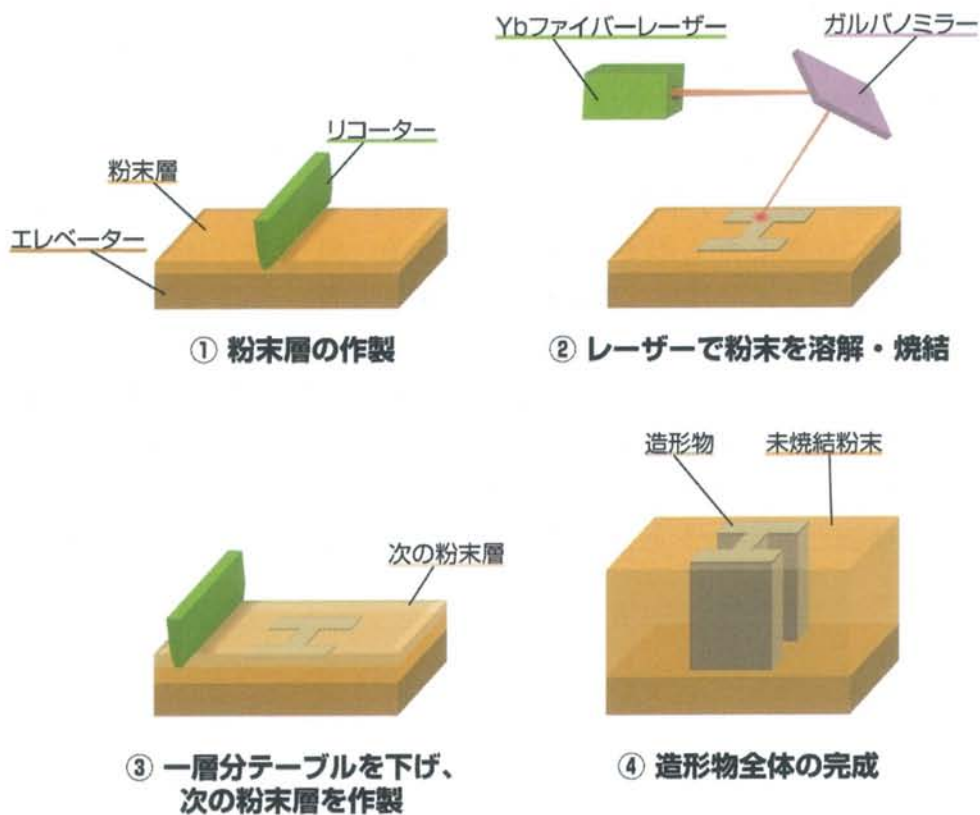


Fig 2.16 Selective laser melting process.

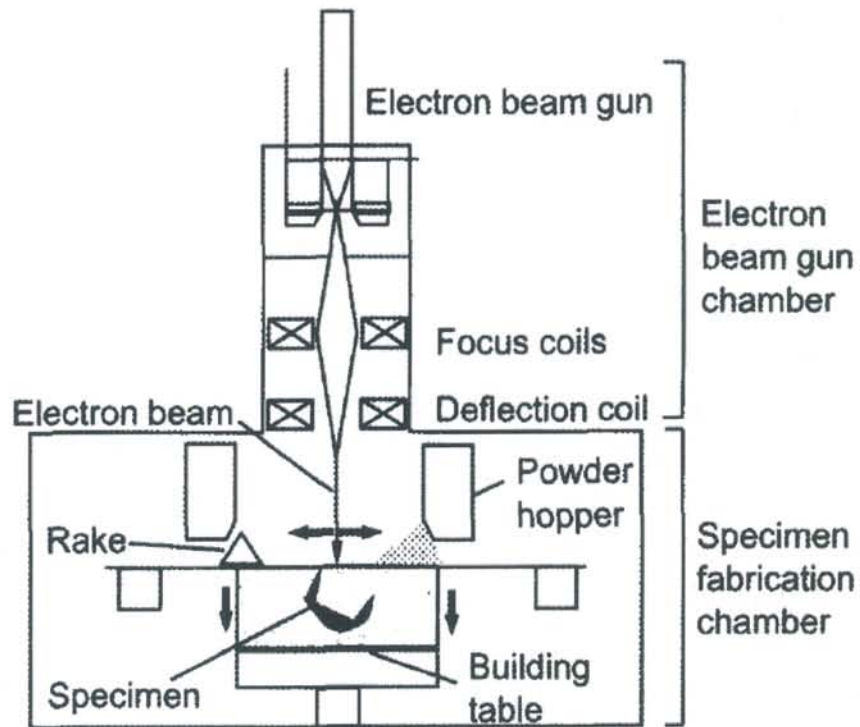


Fig 2.17 Schematic diagram of electron beam melting (EBM) machine. [40]

Table 2.7 Comparison of SLM and EBM. [41, 42]

	SLM(EOSINT M280)	EBM(Arcam A2X)
heat source	Yb-fiber laser	electron beam
max power	400 W	3500 W
beam spot size	100-500 μm	200-1000 μm
max scanning speed	7 m/s	8000 m/s
building speed	2-8 mm^3/s	15-22 mm^3/s
process atmosphere	Ar or N_2	高真空(10^{-5}mbar)
layer thickness	60 μm	50-200 μm
surface roughness (Ti-6Al-4V)	Ra9–Ra12	Ra25–35

2.3 Scanning electron microscopy (SEM)

2.3.1 Back-scattered electron image (BSE image)

走査型電子顕微鏡 (SEM) の仕組みについては基礎的事項に属するものであるため省略し、本節では SEM を用いて得られる反射電子像 (BSE 像) について解説する。

Fig 2.18 は、電子が試料に入射した時に放出される電子、光子、X 線の概略図である。この図に示されている内の、透過電子を観察する装置が透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope; TEM) であるが、SEM では反射電子 (back-scattered electron) ないし二次電子 (secondary electrons) を利用して観察を行う。オージェ電子は固体最表面の観察にのみ利用に適する。

二次電子が、試料を構成する原子の価電子が放出されたものであるのに対して、反射電子は、入射電子が試料中で散乱する過程で後方に散乱して試料表面から放出されたものである。反射電子の持つエネルギーに比べて二次電子の持つエネルギーは 50 eV 以下と小さいため (Fig 2.19), これを利用して両者を分離する。表面より放出された二次電子と反射電子は減速型静電レンズの電場によって捕捉され、ビーム軸に沿って上方に加速していく。50 eV 以下のエネルギーを持つ電子が環状の検出器の高さにおいて、穴を通過出来ないような軌道を描くように電子レンズの電場を調節することによって、反射電子のみが検出器を通過できるようになる (Fig 2.20)。

反射電子放出量の主な因子には 3 つがあり、試料の化学組成と結晶粒の結晶方位、試料表面の凹凸である。試料の状態によっては、これら 3 つの因子がコントラストに反映されているため、反射電子像の解釈には注意が必要である。

近年では、Fig 2.21 のように二分割された反射電子検出器を用いることで、組成情報と凹凸情報の分離を図っている。2 つの検出器からの信号を加算して像を得た場合には組成情報が、減算して得た場合には凹凸情報が主に反映されていて、前者を組成像 (compositional image; COMPO image) や COMPO 像、後者を凹凸像 (topographic image; TOPO image) や TOPO 像と呼ぶ*2。また、凹凸のない平滑な試料表面の結晶粒が同じ組成を持つ場合、反射電子像に表れるコントラストは、結晶方位の違いを反映したものとなる。これを電子チャネルリングコントラスト (electron channeling contrast; ECC) と呼び、転位配列の統計的な観察に適した非破壊検査方法として TEM の代わりに用いられる。

*2 COMPO 像には、エネルギーフィルタを組み合わせ得る方法もある。入射ビームに対してある立体角を持つ電子のみを選択的に検出して、あるエネルギー帯の反射電子のみを取り出して得たイメージを high-angle BSE 像と呼ぶ。[43]

試料を構成する物質の原子番号が大きいほど反射電子の強度は大きくなり (Fig 2.22[)], COMPO 像ではそのような部分はより明るく映る. 反射電子強度は組成に非常に鋭敏であり, 原子番号にして 0.2 の差を可視化することができるが [43], これが成立するのは加速電圧が 1 kV 以上の場合のみであることに注意する.

2.3.2 Electron back-scattered diffraction pattern (EBSD) analysis

走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いた電子線後方散乱回折(EBSD: Electron BackScattered Diffraction Pattern)法は金属微視組織を定量的に観察する有力な手法の 1 つである. SEM 試料室内で大きく傾斜した試料(一般的には 70°)に対して電子線を照射すると電子線後方散乱回折により Kikuchi パターンと呼ばれる像を得ることができる.

Kikuchi パターンを CCD カメラを用いて画像として取り込み, 後述ソフトウェア的处理を行うことにより結晶の方位情報マップを得る. EBSD を用いると方位マップによる金属のミクロ組織を把握できるのみならず, 方位差計算によるひずみ量の大小や, 多相合金であれば相率の計算なども数十 nm のオーダーで可能である. SEM による試料表面観察や試料全体の平均的な配向を調べる X 線解析等よりも多くの情報を得ることができる. Kikuchi 線解析図形を用いることで, 最小 0.1° 程度の正確な方位測定ができるため, 材料のミクロ組織を緻密に再現でき, 注目したい局所領域の結晶方位を正確に得られる利点がある.

SEM 中で試料を約 70° 傾斜させ電子線を走査すると, 照射電子によって試料中の結晶格子で回折現象が起き, 試料表面からドーム状に EBSP が広がる. EBSP とは反射解析によって得られる Kikuchi 線のことである. これを CCD カメラで撮影して画像として取り込み, ブラックの式を利用して処理をする. その後に Hough 変換法によりバンドの検出を行い, 指数付けされた晶帯軸間の角度とあらかじめ結晶データとして入力した結晶面間の角度を比較し検出したバンドのミラー指数付けを決定する. バンドの指数に基づいて結晶方位を算出する. なお, EBSP は試料表面近傍で回折された電子線で, 試料や加速電圧にもよるが, その深さは 15kV の加速電圧で 20~30nm にすぎない. そのため, 試料表面の状態に非常に敏感であり, 表面のダメージ (結晶の乱れ) やコンタミネーション等に対して注意が必要である.

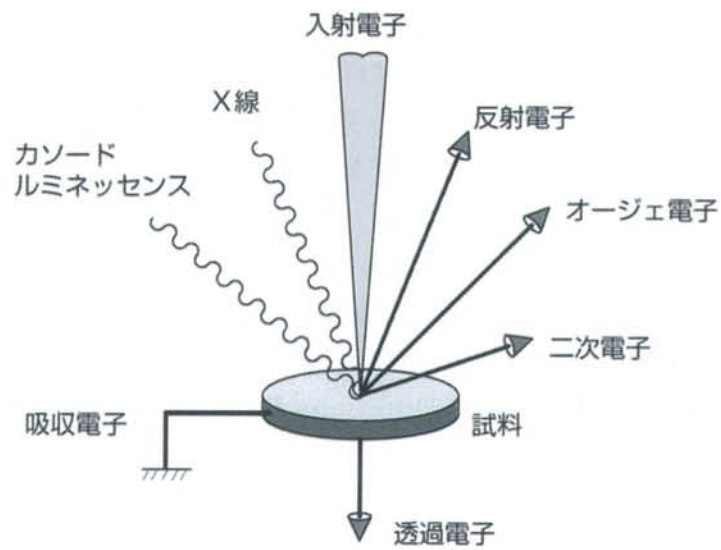


Fig 2.18 Emission of electrons and electromagnetic waves from surface of specimen. [44]

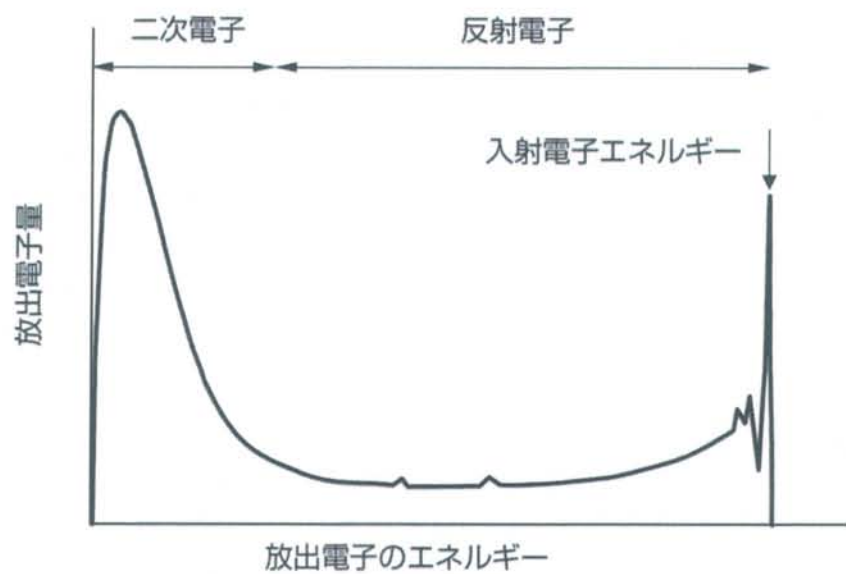


Fig 2.19 Relationship of energy distribution and quantity of electrons emitted. [44]

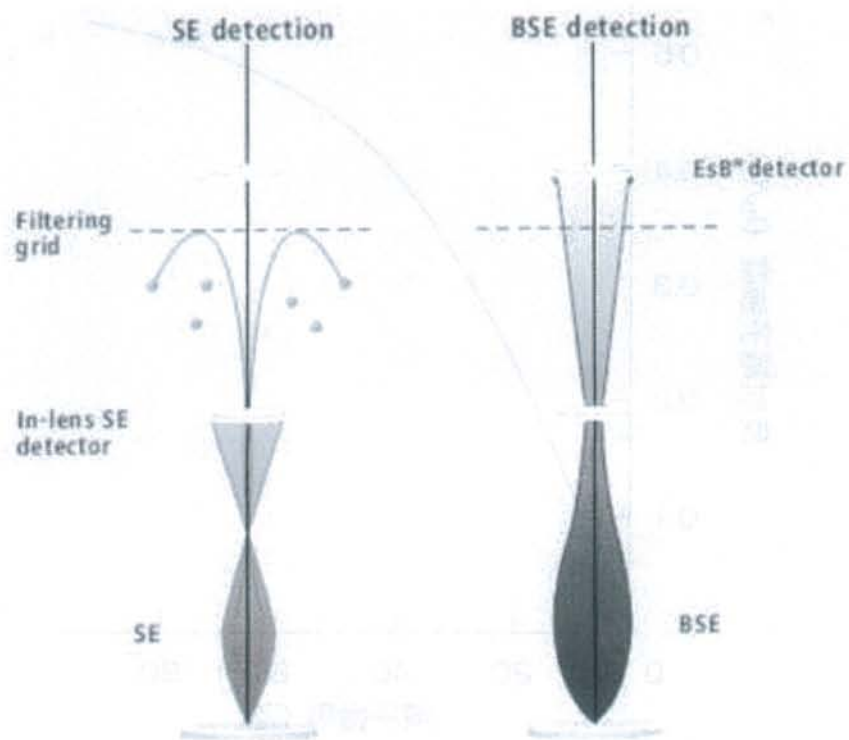


Fig 2.20 Schematic diagram of separation detecting method of secondary electrons and back-scattered electrons. [43]

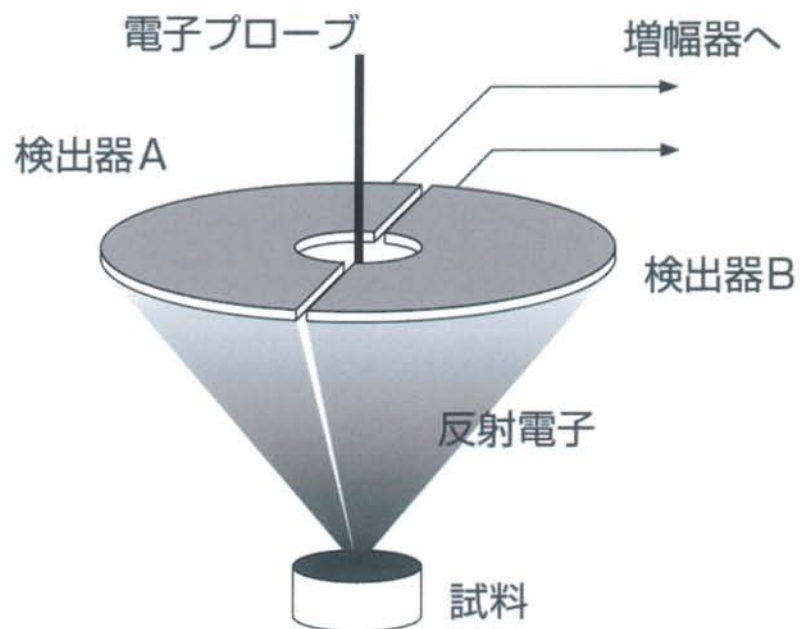


Fig 2.21 Two-devided back-scattered electron detector. [44]

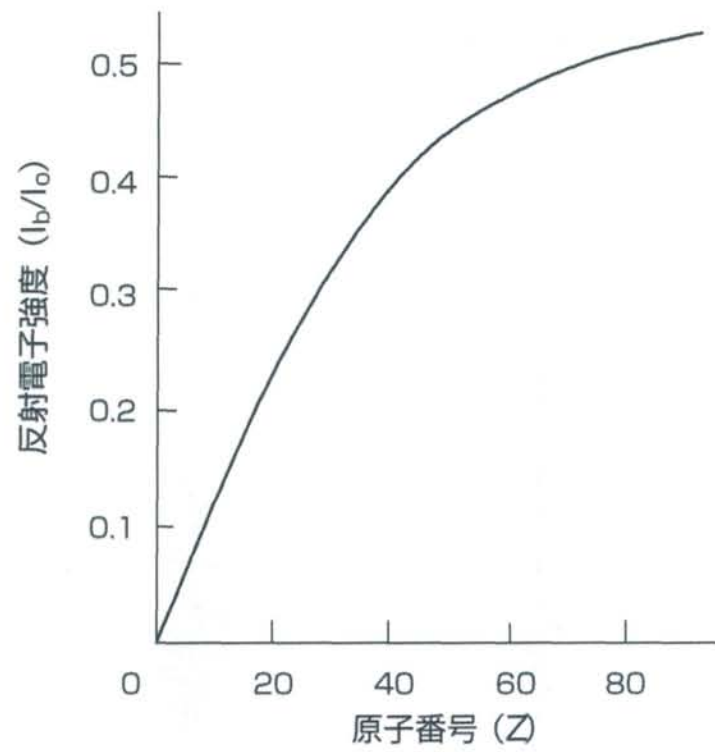


Fig 2.22 Dependency of intensities of back-scattered electron to atomic number (Z).
[44]

第3章 実験方法

3.1 供試材の作製

3.1.1 SLM 法による Ti-6Al-4V 試料の作製

ドイツ EOS GmbH 社製の SLM 積層造形機 EOSINT M280 と同社から供給された EOS Titanium Ti64 粉末を用いて Ti-6Al-4V 試料を作製した。EOS Titanium Ti64 粉末の化学組成を Table 3.1(a)に示す。2.2 節で前述したとおり、積層造形においては積層パラメーターの設定が重要であり、本研究では EOS 社より支給された積層パラメーターを用いて試料を作製した。すなわち Yb-ファイバーレーザー 400 W、スポット径 200 μm 、積層厚さ 30 μm 、走査速度 <7 m/s であり、他のパラメーターとともに Table 3.2 に示す。造形中、試料の酸化を防ぐために積層チャンバー内は高純度 Ar (99.99999%) 雰囲気下に保たれていた。

SLM 法においては、積層中、試料に加えられた極めて局所的な入熱のために大きな熱勾配が試料中に生じ、熱応力の蓄積がもたらされる。これを除去するための積層後熱処理が SLM 法の場合には必要であり、したがって AMS 4911 で推奨されている 650 $^{\circ}\text{C}$ -3 h (空冷) の焼鈍熱処理を積層後の試料に対して施した。

本来であれば『積層まま材 (as-built specimen)』なる語は、積層後熱処理を施す前の試料に対して用いられるべきであるが、SLM 法においては積層後熱処理工程を欠かすことができない、すなわち、積層後熱処理が施されていない部品が実用に供されることは通常ないため、本研究では前述の積層後熱処理を施した SLM 試料を『SLM 積層まま材 (SLM as-built specimen, or simply “SLM”)』と、以後呼称する。積層後熱処理を施す前の試料については、SLM 非焼鈍材 (SLM unannealed specimen) と呼ぶ。

35.0×35.0×35.0 mm の立方体形状で作製した試料は、放電加工機を用いてベースプレート (Ti-6Al-4V 製) から切り離された。試料の写真を Fig 3.1 に示す。なお、ベースプレートより試料が切り離されたのは積層後熱処理より前の工程であることを付記する。

3.1.2 EBM 法による Ti-6Al-4V 試料の作製

スウェーデン Arcam AB 社製の EBM 積層造形機 Arcam A2X と Arcam Titanium Ti6Al4V 粉末を用いて Ti-6Al-4V 試料を作製した。Arcam Titanium Ti6Al4V 粉末の化学組成を Table 3.1(b)に示す。Arcam 社より支給された積層パラメーター、すなわち最大出力 3.5 kW、加速電圧 60 kV、スポット径 200 μm を用いて真空中で造形した (他のパラメーターとともに Table 3.3 に示す)。積層前に予備加熱を実施できる EBM 法では試料中の残留応力を低く抑えることができるため、SLM 法とは違い焼鈍処理は実施しなかった。これを EBM 積層まま材 (EBM as-built

specimen, or simply “EBM”) と呼ぶ.

45.0×45.0×45.0 mm の立方体形状で作製した試料は, SLM 試料と同様に放電加工機を用いてベースプレート (Ti-6Al-4V 製) から切り離された. 試料の写真を Fig 3.2 に示す.

3.1.3 熱間圧延法による Ti-6Al-4V 試料の作製

Ti-6Al-4V 部品あるいは原材料の製造法として, 精密鑄造法や粉末冶金法の他に, 熱間圧延法が従来から広く採用されてきた. 本研究では, 従来の製造法と積層造形法によって作成された Ti-6Al-4V 試料とを比較するため, 米国 TIMET 社より供給された Ti-6Al-4V 圧延材 (板厚 3.17 mm) を比較材とした. この圧延材の化学組成は Table 3.1(c)に示されている. また ASTM E1447 に従うガス分析により, 試料から取り出した 3 つのサンプルについて H の含有量がいずれも 30 ppm 以下であった.

この試料は 704–899°C の熱間圧延法により作製された. この圧延材 Ti-6Al-4V 試料を以後, 圧延焼鈍材 (mill-annealed specimen) あるいは比較材 (reference material; RM) と呼ぶ.

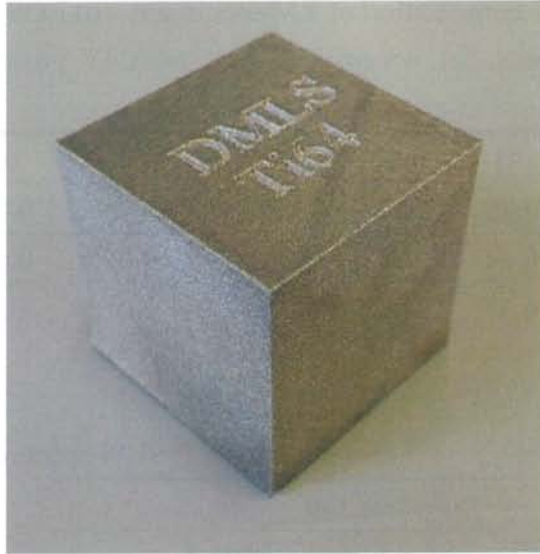


Fig 3.1 SLM as-built specimen.

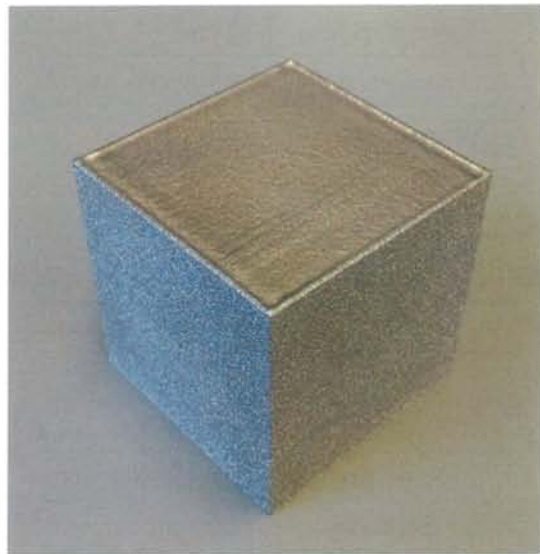


Fig 3.2 EBM as-built specimen.

Table 3.1 (a) Chemical composition of RM specimens, (b) EOS Titanium Ti64 powder used for the SLM process, (c) Arcam Titanium Ti6Al4V powder used for the EBM process.

(mass%)	Ti	Al	V	O	N	C	H	Fe
(a)	Bal.	6.39	3.97	0.19	0.009	0.015	0.003	0.17
(b)	Bal.	6.24	3.88	0.078	<0.005	0.004	0.002	0.20
(c)	Bal.	6.37	4.23	0.09	0.01	0.01	0.002	0.20

Table 3.2 Process parameter of SLM specimen.

Specimen size	35 × 35 × 35 mm
Laser power	400 W
Scan speed	<7.0 m/s
Spot size	200μm
Layer thickness	30 μm
Atmosphere	99.99999% Ar
Stage temperature	90 °C

Table 3.3 Process parameter of EBM specimen

Specimen size	45 × 45 × 45 mm
Laser power	3500 W
Accelerating Voltage	60 kW
Scan speed	Up to 8000 m/s
Spot size	200μm
Atmosphere	<1×10 ⁻⁴ mbar
Stage temperature	0.5–0.8 T_m

3.2 Ti-6Al-4V 試料への熱処理と熱履歴

SLM, EBM, RM 試料のそれぞれの熱履歴を Fig 3.3(a)–(c)に示す. ここで SLM と EBM 試料において, 造形中における温度変化を省略していることに注意せよ. すなわち, 試料は造形中に Fig. 1.3 のような 200 °C 以上にも及ぶ急激な温度変化を短時間のうちに数十回経験するが, Fig 3.3 では紙面の制約のために描かれていない.

2.1.2 節で前述したとおり, $\alpha+\beta$ 合金である Ti-6Al-4V は熱処理によってその性質を大きく制御することが出来る. 中でも, 溶体化処理とそれに続く時効処理は低温から中高温域での強度を向上させるため, 航空宇宙用途部品においてよく用いられている.

本研究では従来 Ti-6Al-4V に対して用いられてきた熱処理が積層造形材に対しても適用可能かどうかを検討するために, AMS 4967 において推奨されている条件でそれぞれの熱処理を試料に対して施した. すなわち溶体化処理条件として 954 °C (1750 °F) –2 h (水冷) を, 時効処理条件として 538 °C (1000 °F) –4 h (空冷) を採用した.

一連の熱処理は本研究室で作製された電気炉 (外観を Fig 3.4 に示す) を用いて行った. Ti 合金は高温で大気下に晒されると α case と呼ばれる酸素濃化相を数十 μm から数百 μm の厚さで表面に形成し脆化するため, それを防ぐために試料を石英管中に真空封入した*3.

石英管中に封入した試料を縦型電気炉内に吊るし, 0.17 °C/s (100 °C/10 min) の昇温速度で目標温度まで室温より加熱した後, 所定の時間保持した. 試料温度は石英管で保護されたアルメルクロメル熱電対ないし白金熱電対を用いて試料近傍の空中において測定をし, ± 2 °C の範囲内で制御した.

Ti-6Al-4V のような $\alpha+\beta$ 合金の強度は, 溶体化処理で冷却するときの冷却速度に大きく影響される. 石英管中の試料を速やかに急冷するために, 溶体化温度で一定時間保持した後は, 氷水中に石英管ごと投入した直後に素早く石英管をハンマーで叩き割り, 取り出した試料を水中で攪拌した.

溶体化処理後の試料に同様の方法で時効処理を施した. 時効処理により過飽和の不安定な β 相が分解するほか, またマルテンサイトが分解されて $\alpha' \rightarrow \alpha+\beta$ 変態する. 大気中で 538 °C–4 h の熱処理を行った際に生じる α case の厚さは 5 μm 程度であり[26], 除去による寸法への影響は無視できるため, 時効処理は大気中

*3 酸素雰囲気下で 954 °C – 2 h の熱処理を施した場合, 50 μm 程度の酸化層と 100 μm 以上の α case が生成されるため[26], これを取り除こうとすると寸法の変化が著しい

で行った。時効処理温度で一定時間保持した試料をアルミナウール上へ落下させて大気中で空冷した。

以上の溶体化時効熱処理 (solution treatment and aging; STA) を施した試料を以後 STAed 材 (STAed specimen) と呼称し、たとえば SLM 積層まま材に STA 熱処理を施した試料は SLM STAed 材 (SLM STAed specimen) と呼ぶ。

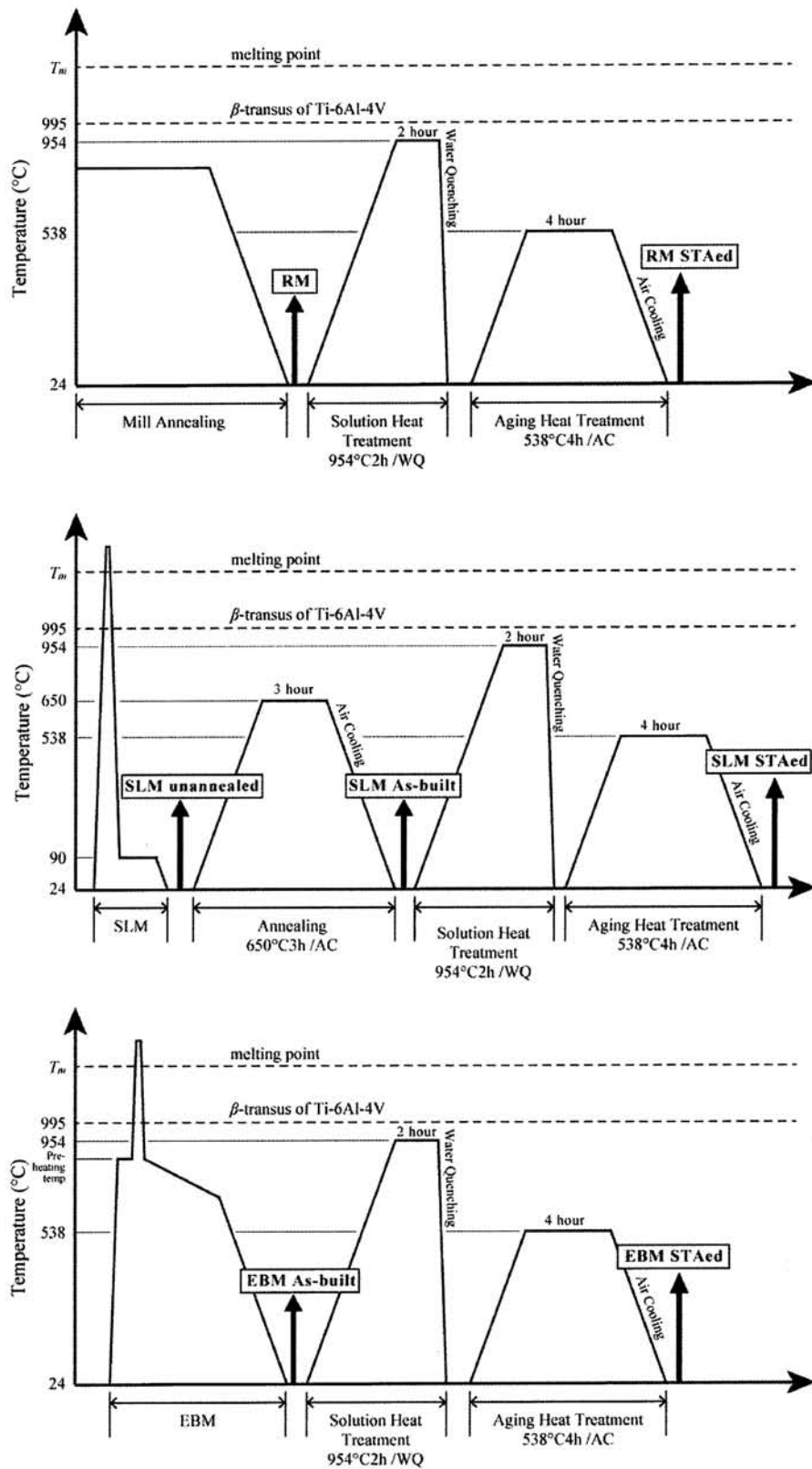


Fig 3.3 Thermal history of RM, SLM and EBM specimens.

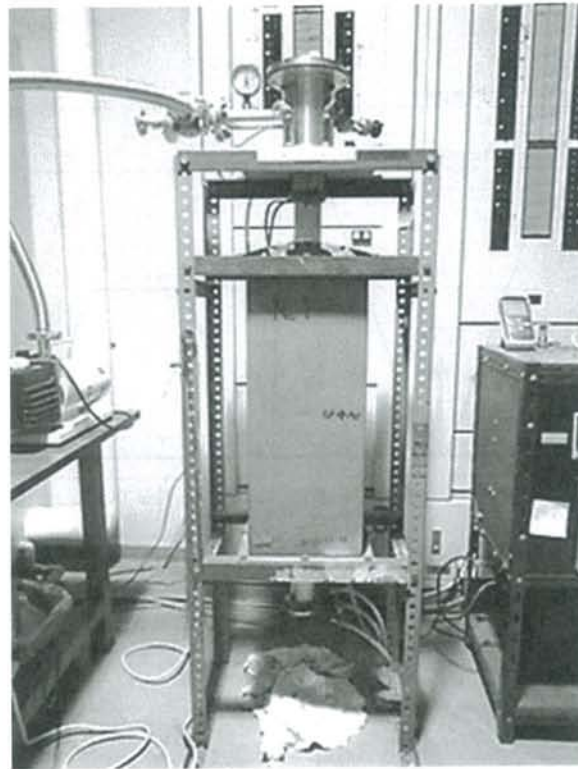


Fig 3.4 Electrical furnace developed by our laboratory.

3.3 強度試験

3.3.1 ダンベル型試験片の作製方法

本研究では SLM, EBM, RM 試料に対して、室温引張試験と高温 (450 °C) 引張試験、450 °C–400 MPa クリープ試験の 3 種類の強度試験を実施した。いずれの試験においても、Fig 3.5 に示すような 2.8×3.0×19.6 mm の平行部寸法を有するダンベル型試験片を用いた。

積層方向が強度に及ぼす影響を調べるため、平行部が積層方向に対して平行な試験片を 0°, 垂直な試験片を 90°として区別した。これも併せて Fig. 3.5 に図示している。

一片が 35 mm あるいは 45 mm となる立方体形状でそれぞれ造形した SLM・EBM 試料は、放電加工機を用いて 3.1 mm の厚さを持つ板材として切り出された。この板材からブラザー工業社製の NC 放電加工機 HS-300 を用いてダンベル型試験片をファーストカット法*4により切り出した。

切り出しされた試験片の平行部に対して #240, #400, #800, #1200 の耐水研磨紙 (エミリー紙) と自動研磨機を用いて研磨を施した。自動研磨が不可能な平行部側面に対しては、同様の手順によって耐水研磨紙で手研磨を施した。また、ダイヤルゲージによるひずみ測定の精度を高めるために、1.5 mm 径の超硬ドリルを用いて、試験片固定用の穴をダンベル型試験片の端に開けた。

3.3.2 室温および高温 (450 °C) 引張試験

引張試験には SHIMADZU オートグラフ AG-10TE 引張試験機を用いた。試験片設置方法を示した概略図が Fig 3.6 である。試験片の伸びは、試験の直前に校正を行った後、試験片の上端および下端に取り付けた一対の伸び計を介してダイヤルゲージにより測定した。測定された荷重および伸びはデータロガーを通して PC に取り込みデータを記録した。高温試験では、治具の一部および試験片の全体を電気炉の中に閉じ込め、温度は試験片近傍に取り付けたアルメル・クロム熱電対で測定をし、±2 °C の範囲内で制御した。昇温速度は 0.17 °C/s であり、試験開始前に 3600 s の間均熱で保持した。

*4 ワイヤ放電加工法には 2 種類があり、1 回の加工で終わらせるファーストカット法と、荒加工とそれに続く仕上げ加工を組み合わせるセカンドカット法とがあり、後者の方が長い加工時間を要するがより良い寸法精度と表面粗さを得ることができる。

引張試験には SHIMADZU オートグラフ AG-10TE 引張試験機を用いた。試験片設置方法を示した概略図が Fig 3.6 である。試験片の伸びは、試験の直前に校正を行った後、試験片の上端および下端に取り付けた一对の伸び計を介してダイヤルゲージにより測定した。測定された荷重および伸びはデータロガーを通して PC に取り込みデータを記録した。高温試験では、治具の一部および試験片の全体を電気炉の中に閉じ込め、温度は試験片近傍に取り付けたアルメル・クロム熱電対で測定をし、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内で制御した。昇温速度は 0.17°C/s であり、試験開始前に 3600 s の間均熱で保持した。

3.3.3 450°C –400 MPa クリープ試験

試料のクリープ特性を比較するために、 450°C –400 MPa の条件でクリープ試験を実施した。この条件を採用した理由は、Ti-6Al-4V の耐用温度の上限に近い温度で、また過去の文献で類似の条件が多く用いられており、文献値との比較が可能なためである[45–47]。

試験には東伸工業社製のクリープ試験器を用いた。概略図を Fig 3.7 に示す。抵抗発熱体としては最大消費電力 3 kW のカンタル線を 3 回路用いて、電気炉内部の温度均一化を図っている。試験片の上端および下端に取り付けた一对の伸び計を介してダイヤルゲージにより測定された伸びは、データロガーを通して PC に取り込まれ、変位インターバル 0.05%，時間インターバル 10 min. の条件で記録された。昇温速度は 0.17°C/s であり、試験開始前に 3600 s の間均熱で保持した。

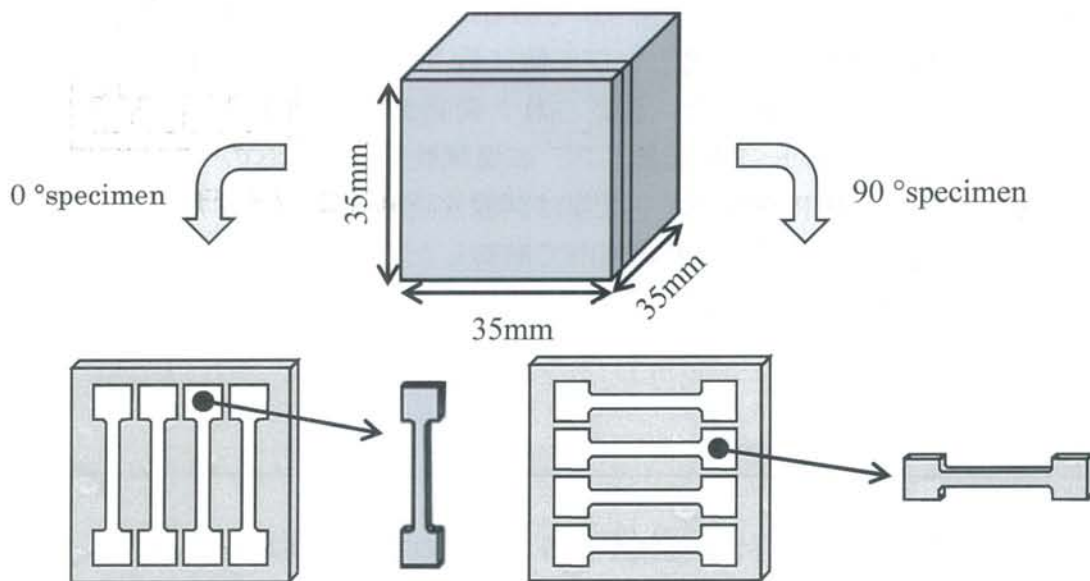


Fig 3.5 Distinction between 0° and 90° specimens.

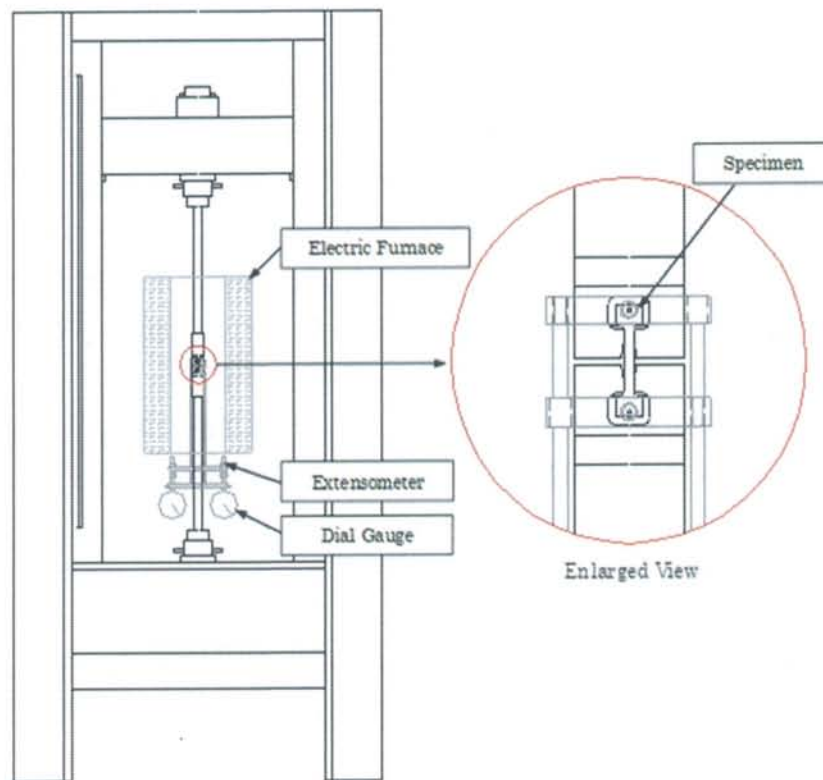


Fig 3.6 Schematic illustration of AG-10TE tensile test machine equipped electrical furnace and measuring elongation.

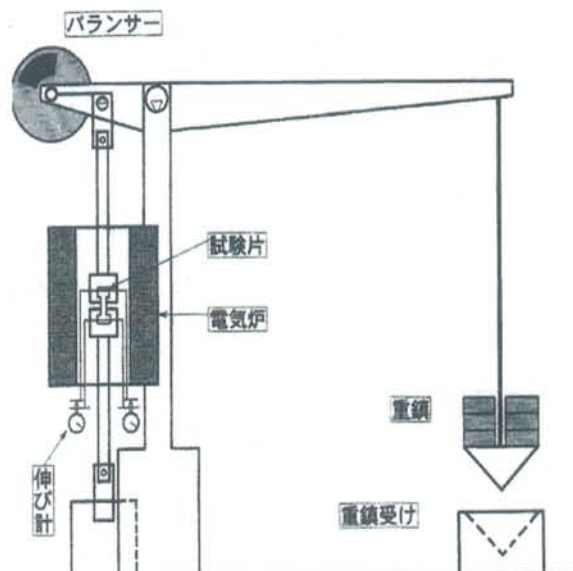


Fig 3.7 Schematic illustration of creep test apparatus.

3.4 組織観察

3.4.1 組織観察試料の作製方法

微視組織観察用試料においては、特に 2.3 節で解説した EBSD 法を用いようとする場合、鏡面仕上げを施して極めて高度な平滑面を得る必要がある。このような鏡面を実現する方法として、電解液中で金属を通電して表面をイオン化させることで平滑面を得る電解研磨法がよく用いられるが、Ti 合金の場合には、Ti 固有の強い酸化傾向のために、通電中に固体皮膜が成長して研磨の効果を得ることができない[48]。また電解研磨では、 β 相が優先的に腐食するとされている。そのため本研究では、異なる方法によって研磨を実施した。

以下に、東京大学柳本研究室で採用されている研磨法（東大法）と、物質材料研究機構で採用されている研磨法（NIMS 法）の 2 種類を掲載する。

東大法による研磨手順

1. 機械研磨

耐水研磨紙#500(面出し 3 分)→#800(2 分)→#1200(2 分)→#2400(2 分)→#4000(2 分)
必ず前工程と 90 度回転させて、前の研磨傷が消えるまで研磨する。慣れないうちは逐一、光学顕微鏡で確認する。

2. 琢磨

MD-Chem OP-S コロイダルシリカ 0.04 μm (20~40 分か、それ以上) 回転数は遅すぎない程度

- ・最初は前工程と 90 度回転させて研磨する。2 分くらい研磨し、琢磨工程で新しい大きな傷ができた場合、新しい MD-Chem ディスクに交換し、機械研磨からやり直す。

- ・試料にかける力はあまり強すぎない程度。

- ・研磨傷が目視で確認できず、光学顕微鏡で傷を観察したい場合、コロイダルシリカを水で流しながら試料面をディスクで洗い去る。その後試料を水流などで洗浄する。

- ・試料への摩擦熱や、結晶化したコロイダルシリカによる傷を避けるため、乾かない程度に(少しずつ)コロイダルシリカ研磨液を流し続ける。

NIMS 法による研磨手順

1. 機械研磨

耐水研磨紙#180(面出し 1 分)×2-3 回→#240(1 分)→#320(1 分)

いずれも 150 rpm, 1 min., 15 lb, 正回転.

Ti 合金の場合には必ず新しい研磨紙を使う. 水量は多い分には問題ない.

#320 終了後, 洗剤で洗いよく乾かす.

2. 琢磨

Buehler UltraPad + 9 μm ダイヤモンド懸濁液(Buehler 社)

150 rpm, 5 min., 15 lb, 正回転.

20 秒に 1 回懸濁液を追加し, 時々 metaDi fluid を代わりに追加する.

終了後, 洗剤で洗いよく乾かす.

Buhler Trident 2 + 3 μm ダイヤモンド懸濁液(Buehler 社)

150 rpm, 5 min., 15 lb, 正回転.

20 秒に 1 回懸濁液を追加し, 時々 metaDi fluid を代わりに追加する.

終了後, 洗剤で洗いよく乾かす.

Buhler Chemomet + Ti 用懸濁液(後述)

150 rpm, 5 min., 15 lb, 正回転.

懸濁液は Mastermet(コロイダルシリカ懸濁液)と 30% H_2O_2 を 5:3 の割合で混合したものを使用する.

20 秒に 1 回懸濁液を追加する.

3. 振動研磨

VivroMet 2 + Mastermet

1 rpm, 180 min.

Mastermet を 200 ml 投入し, 試料の底が浸るようにする.

本研究では, 予備実験として, 2 種類の方法でそれぞれ研磨した RM 試料の表面状態を光学顕微鏡で観察し比較した. その結果, NIMS 法の方がよりクラッチが少ない表面を得られたこと, また, その後行った EBSD 観察でもより精度の高い (IQ 値が良い) 結果を得られたことから, 微視組織観察試料用の研磨法としては NIMS 法をベースにして, 当研究室の装置と環境に合わせた研磨法を採用した. すなわち, 以下の通りである.

微視組織観察用試料を放電加工機で切り出した後, 炭素樹脂に埋め込んだ. 樹

脂への埋め込みには Marumoto Struers K. K.社製の CitoPress-1 を用いて、加熱時間 180 s, 温度 180 °C, 圧力 25 MPa, 冷却時間 120 s の条件で埋め込んだ。埋め込んだ試料を 150 rpm, 2 min, 5 lb の条件で #240, #400, #800, #1200 の順番で耐水研磨しを用いて機械研磨を施した後, 9 μ m と 3 μ m のダイヤモンドスプレーを用いて 50 rpm, 10 min. の条件で琢磨を実施した。最後に, コロイダルシリカ懸濁液と 30% H₂O₂ を 5:3 の割合で混合した懸濁液を用いて 50 rpm, 10 min. の条件で鏡面研磨を実施した。

組織観察用試料については, 積層面を上から観察したものを上面観察 (top view), 積層面を側方から観察したものを側面観察 (side view) として区別した。

3.4.2 二次電子像および反射電子像観察

破面観察などのための二次電子像 (secondary electron image; SE image) 観察に HITACHI 社製の S-3700N 走査型電子顕微鏡を用いた。また, EBSD 法による相解析がマルテンサイト変態のために不可能な組織に対して, 反射電子像 (backscattered electron image; BSE image) による観察を行った。2.3 節で説明したように, 試料から放出される反射電子量は, 試料の構成物質の原子番号に比例し, 原子番号が大きいほど電子量は多くなる。すなわち試料の化学組成を反映した像を得ることができるため, 反射電子組成像とも呼ばれる。軽い Al を多く含む α 相は暗い色で映り, 重い V を多く含む β 相は明るい色で写るため, 試料表面の相を明らかにすることができる。この反射電子像観察には JEOL 社製の JSM-7100F 走査型電子顕微鏡を用いた。

3.4.3 EBSD 法による観察

2.3 節で説明した EBSD 法による観察結果は, 組み合わせる SEM の能力, 特に電子プローブ径に左右される。微細粒組織の観察には高い分解能が要求されるが, その分解能は電子プローブ径に依存する。そのため本研究では, EBSD 法による微視組織観察のために, 電界放出電子銃 (field emission electron gun) を装備した電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 装置である JEOL 社製の JSM-7100F を用いた。

電子ビームの入射方向に対して 70°に傾斜させたステージ上に試料を設置し, 電子ビームの入射方向に対してほぼ 90°の方向に取り付けられた検出器によって試料の回折パターンを画像として検知し, ソフトウェア的処理を経て照射点の結晶の方位情報を得て, それを繰り返すことで結晶情報のマッピングを行った。結晶情報の解析には TSL ソリューションズ社のソフトウェアである TSL OIM Analysis 7 を用いた。

Fig 3.8 に実験結果において示す IPF map で用いられる結晶方位と色との対応

関係を表したステレオ三角形と，Phase map の表示方法，KAM Map のスケールをそれぞれ示す．また粒界は結晶方位差が 15° 以上の境界として定義し，黒色の線で表示しており，結晶方位差が 4° 以上 15° 以下の境界を青色の線で表示している．

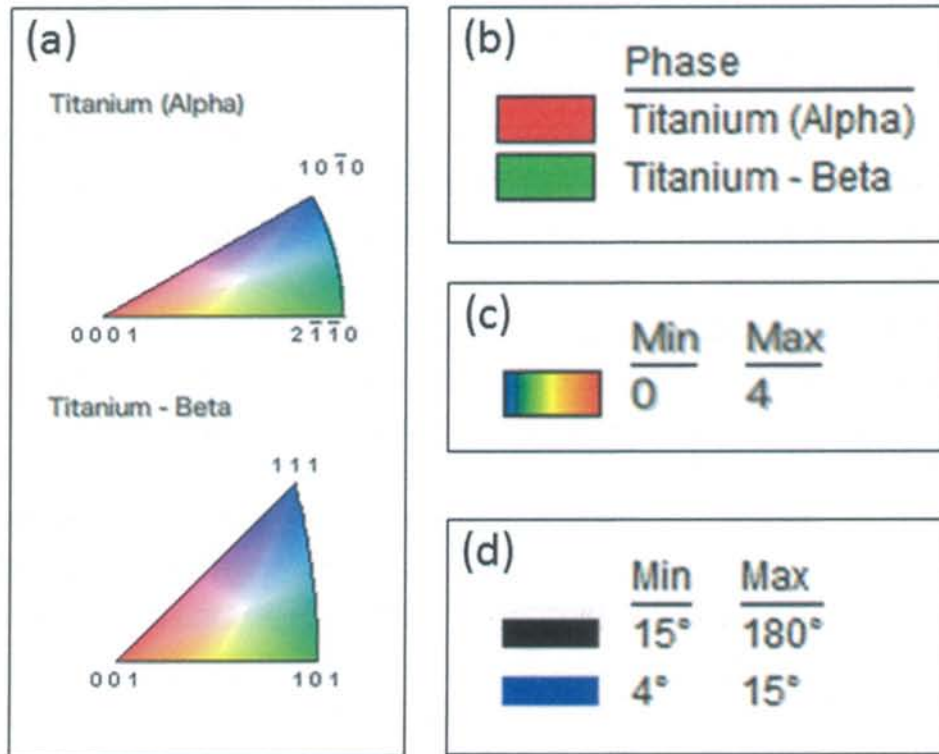


Fig 3.8 (a)Stereographic triangle corresponding crystallite orientation for α phase (HCP) and β phase (FCC) of titanium, (b) color coding using in Phase map, (c) Color scale using in KAM map, (d) Color coding corresponding crystal misorientation using in IPF, Phase and KAM maps.

第4章 実験結果

4.1 組織観察結果

4.1.1 積層材の反射電子組成像

Fig 4.1 に SLM 非焼鈍材側面の反射電子組成像 (BSE 像) を示す。写真中のコントラストは主に化学組成の違いを反映したものであり、より重い元素を含む領域ほどより明るく見える。SLM 非焼鈍材の BSE 像からは、針状の初析 α 相 (primary α) が生成している領域と、積層中ないし積層後の冷却過程で生成した非平衡相の α' マルテンサイトが旧 β 粒中で生成している領域に不明瞭に分かれている様子が確かめられる。粒形が明確な針状 α 相 (acicular α) 領域に対して、 α' 領域は 20,000 倍の高倍率観察においても粒界などは不明確で、コロニーを形成しているように見える。

SLM 非焼鈍材の積層後熱処理を施した SLM 積層まま材の上面および側面の BSE 像を Fig 4.2 に示す。Fig 4.1 に見られたような α' マルテンサイトが焼鈍処理中に分解して生成・成長した針状 α 相[49, 50]が BSE 像で主に暗灰色の結晶粒として観察された。ここで、反射電子の放出量は結晶方位に対する電子の入射角に影響を受けるため、結晶粒ごとに異なるコントラストが見られている。SLM 非焼鈍材で見られたような、針状粒領域とそれ以外の領域との分化は SLM 積層まま材では見られず、針状 α 相から構成される組織はその形状において全体として均一である。針状 α 相はそれぞれランダムな方向に長手方向を持っているように見えるが、実際には幾つかの方向にのみ伸びるよう長手方向は限定されている。また同じ長手方向を持つ針状 α 相の組は同じコントラストを持っていて、これは、Fig 4.2(b)の白矢印で成長方向を示すような周囲より暗い色を持つ針状 α 相の組を見れば容易に確かめることができる。すなわち、同じ結晶方位を持つ針状 α 相は同じ長手方向を有している。

Fig 4.2(b)のような高倍率観察では、針状 α 相同士の粒界に白く極微細な粒子のようなものが分布していることが分かる。針状 α 相は結晶方位の違いにより様々なコントラストを示しているが、これらの白い粒子はそのいずれよりも明らかに白いコントラストを見せている。すなわちこれは焼鈍中に針状 α 相内から拡散によって追い出された V が集合して、 α/α 粒界において V が濃化ないし Al が濃度低下していることを示しており、極微細に分布して粒界 β 相を形成していると考えられる。このことは、後の EBSD 観察および相分析によって再び確かめられる。

Fig 4.3 に示す EBM 積層まま材の反射電子組成像からも、SLM 積層まま材と同様の、結晶方位に応じた長手方向を持つ針状 (板状) α 相と α/α 粒界に分散して存在する粒界 β 相から成る組織を有していることが分かるが、針状 α 相の粒径 (長手方向の長さ+厚さ) において違いがあり、より長大であり厚さも大きい。

また SLM 積層まま材の微細な粒界 β 相が、等方的な形状を有しているものが多いのに比べて、EBM 積層まま材では概してより長大であり、その長さは SLM 積層まま材で最大 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度であるのに対して EBM 積層まま材では最大 $5\ \mu\text{m}$ 程度に及ぶ。Fig 4.3(a)の左側には、黒い塊状の領域が縦に伸びていて、この部分を拡大して観察した写真を Fig 4.3(c), (d)に示す。白い矢印で示した方向に対して長手方向を持つ板状 α 相が多数連なっていて、隣り合った板状 α 相は部分的に合体している。他の領域の針状 α 相よりも暗い色を持ち、Al がより濃化ないし V がより濃度低下しているこの領域は α -Widmanstätten 組織と呼ばれる組織を形成していると考えられ[51]、試料の積層中ないし積層後における冷却過程で Fig 2.11 に示す図と同様の機構によって生成したものである。

α/α 粒界における V 濃化と Al 濃度低下を確かめるため、FE-SEM に備え付けられた EDS 装置を用いて元素分析を行った。線分析を行った写真とその結果を示したグラフを Fig. 4.4 に、また面分析を行った結果を Fig 4.5 に示す。面分析の結果 (Fig 4.5) からは、反射電子組成像で白いコントラストで映る粒界 β 相と思われる領域の周囲の広い部分 (粒界 β 相の厚さの数倍から十倍程度) における V の濃化と Al の希薄化が確認できる。また線分析の結果 (Fig. 4.4) にはそれがより明確に現れていて、概ね $1\ \mu\text{m}$ 程度の領域における V の濃化と Al の希薄化、Ti のわずかな濃度低下が見られた。この結果から、 α/α 粒界における V 濃化と Al 濃度低下が確かめられた。

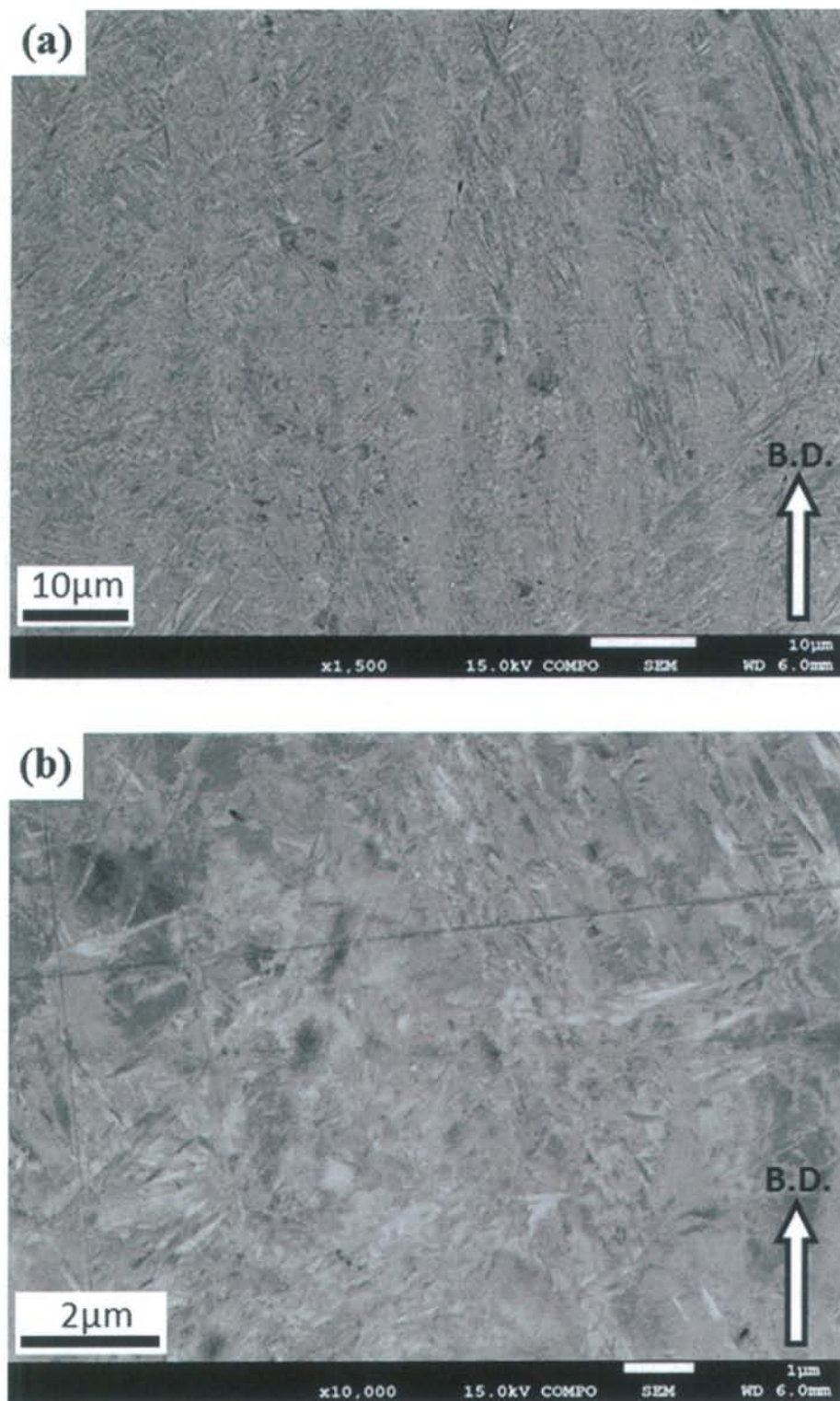
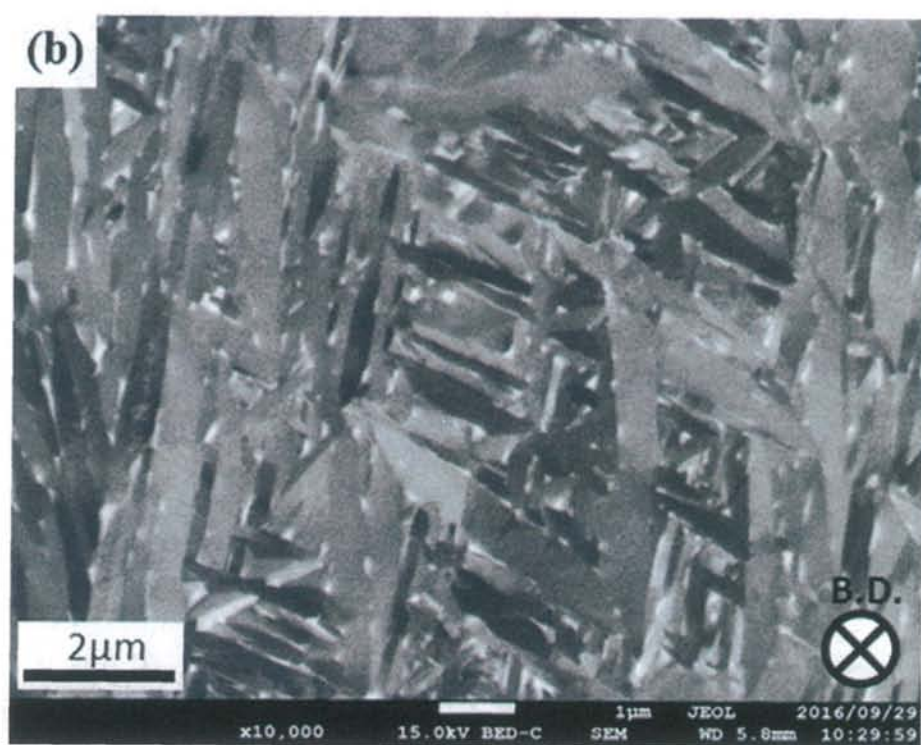
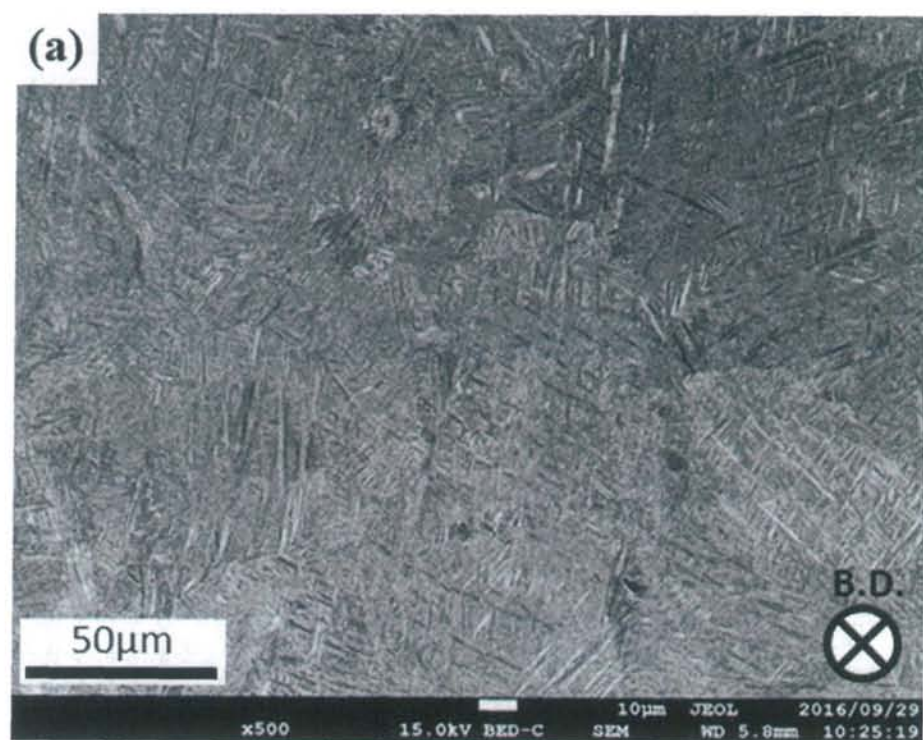


Fig 4.1 BSE images of SLM unannealed specimen from (a) top view and (b) side view.



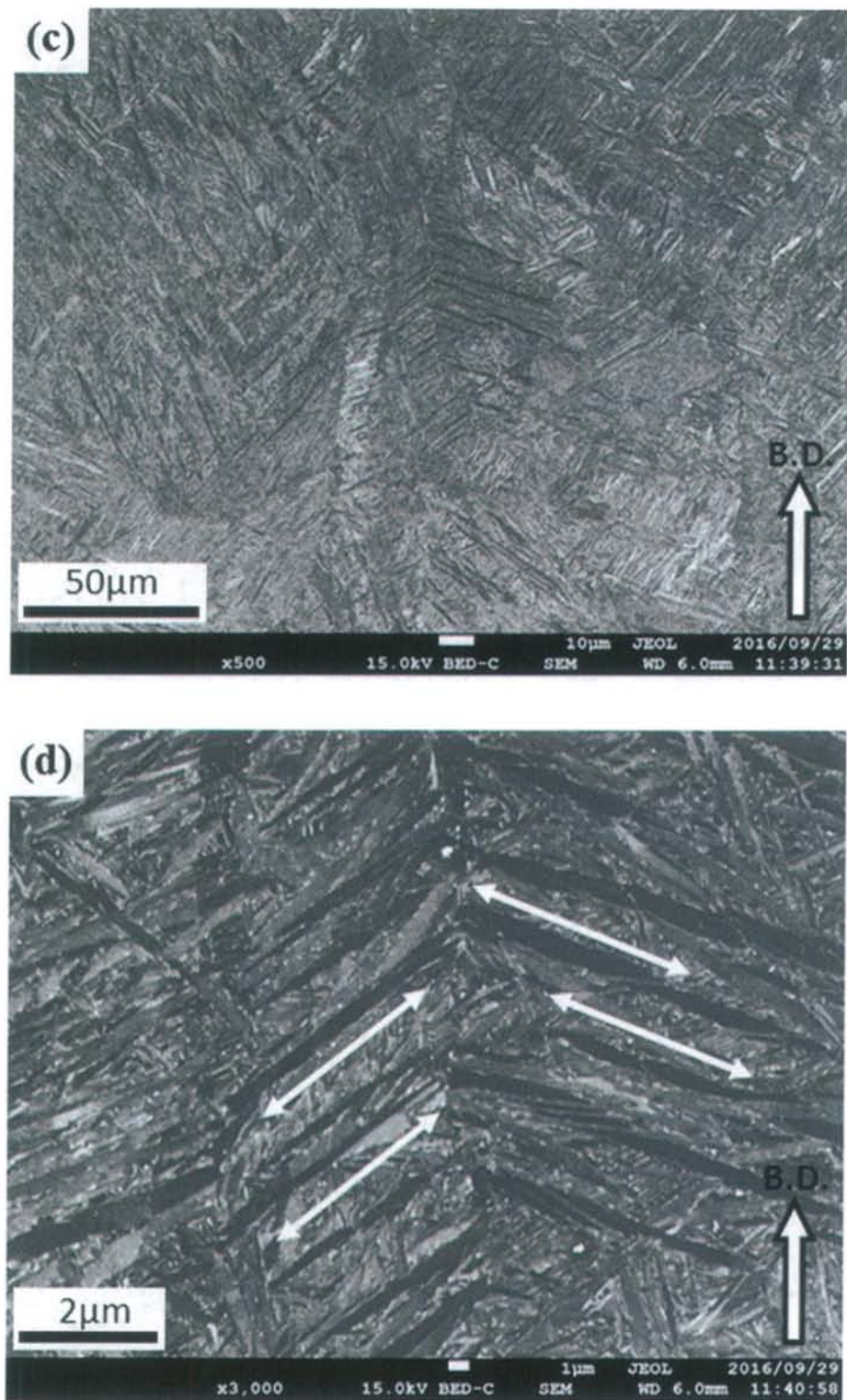
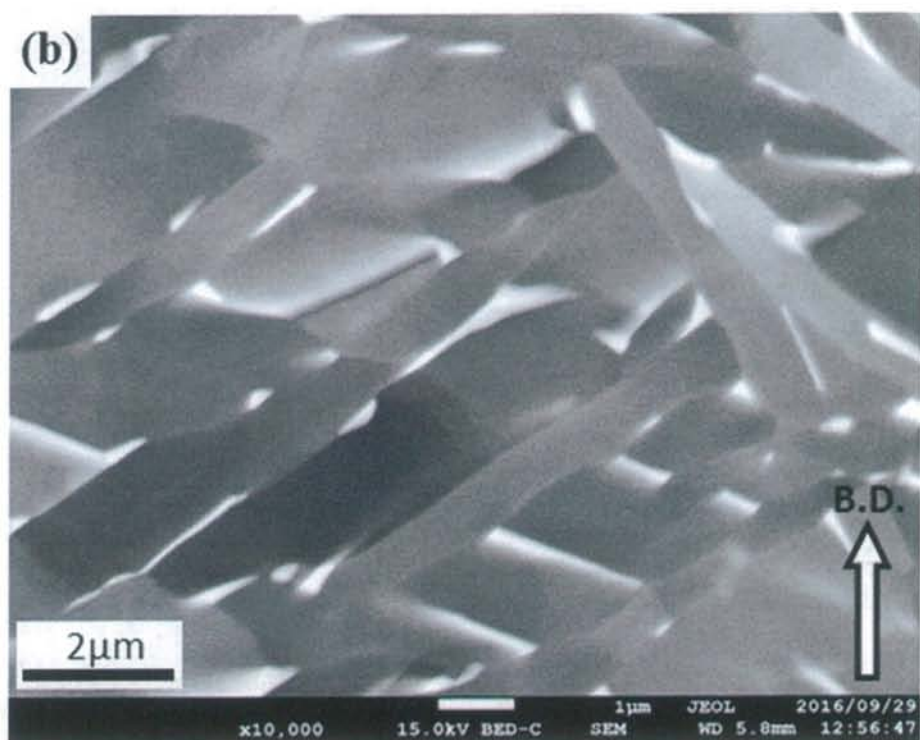
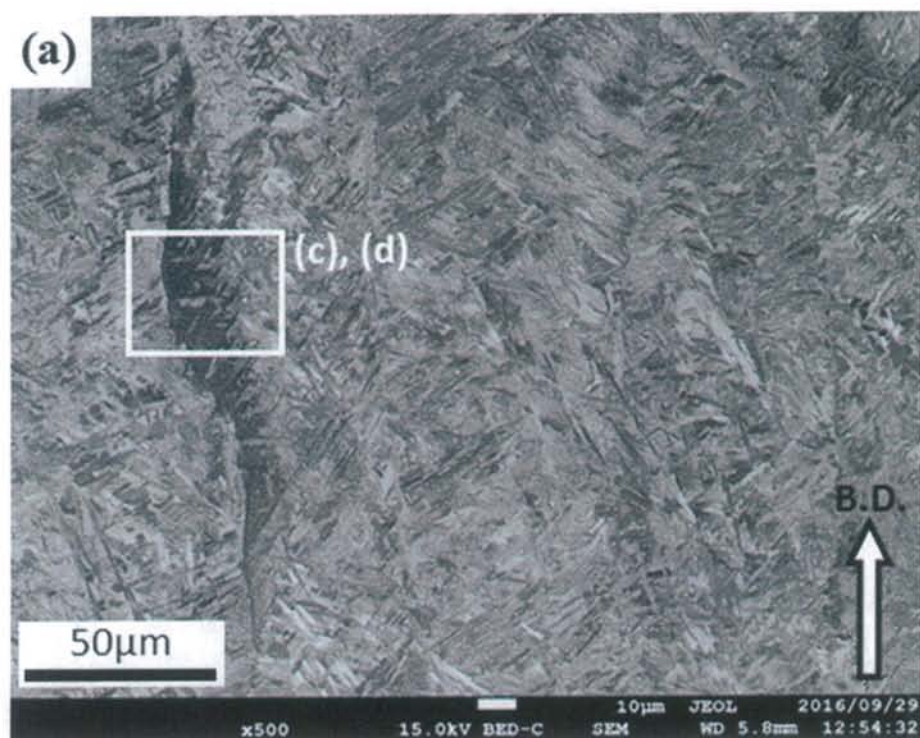


Fig 4.2 BSE images of SLM as-built specimen from (a), (b) top view and (c), (d) side view.



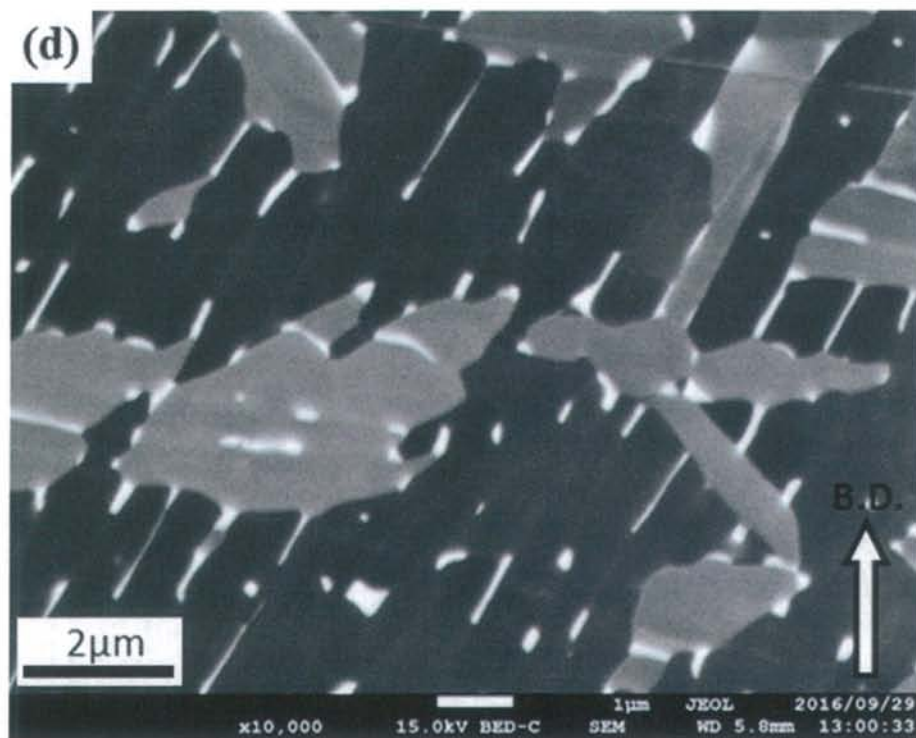
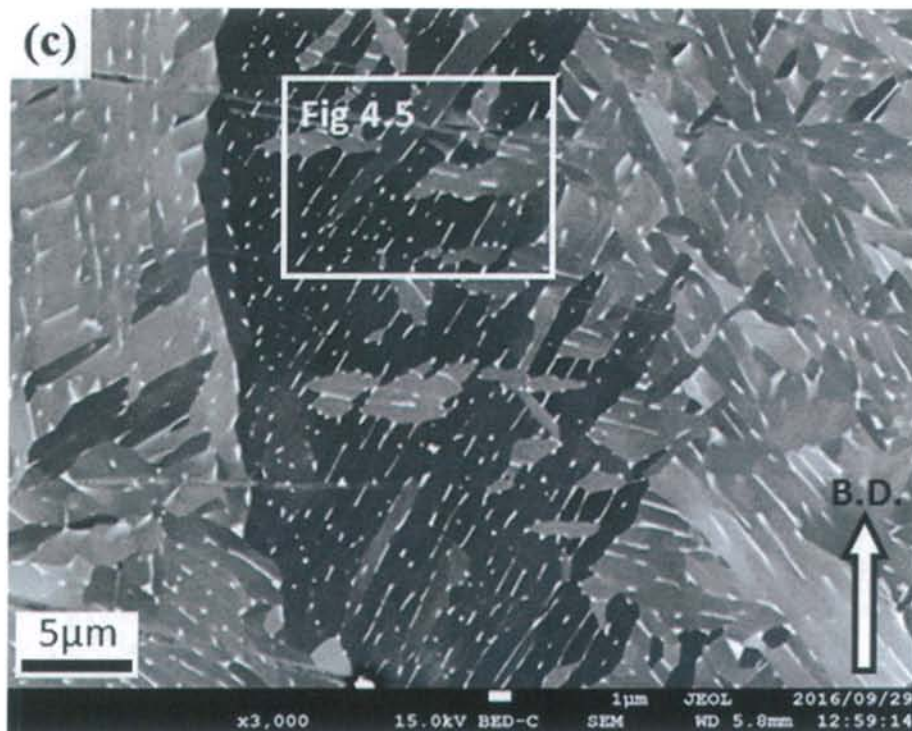


Fig 4.3 BSE images of EBM as-built specimen from (a), (b) top view and (c), (d) side view.

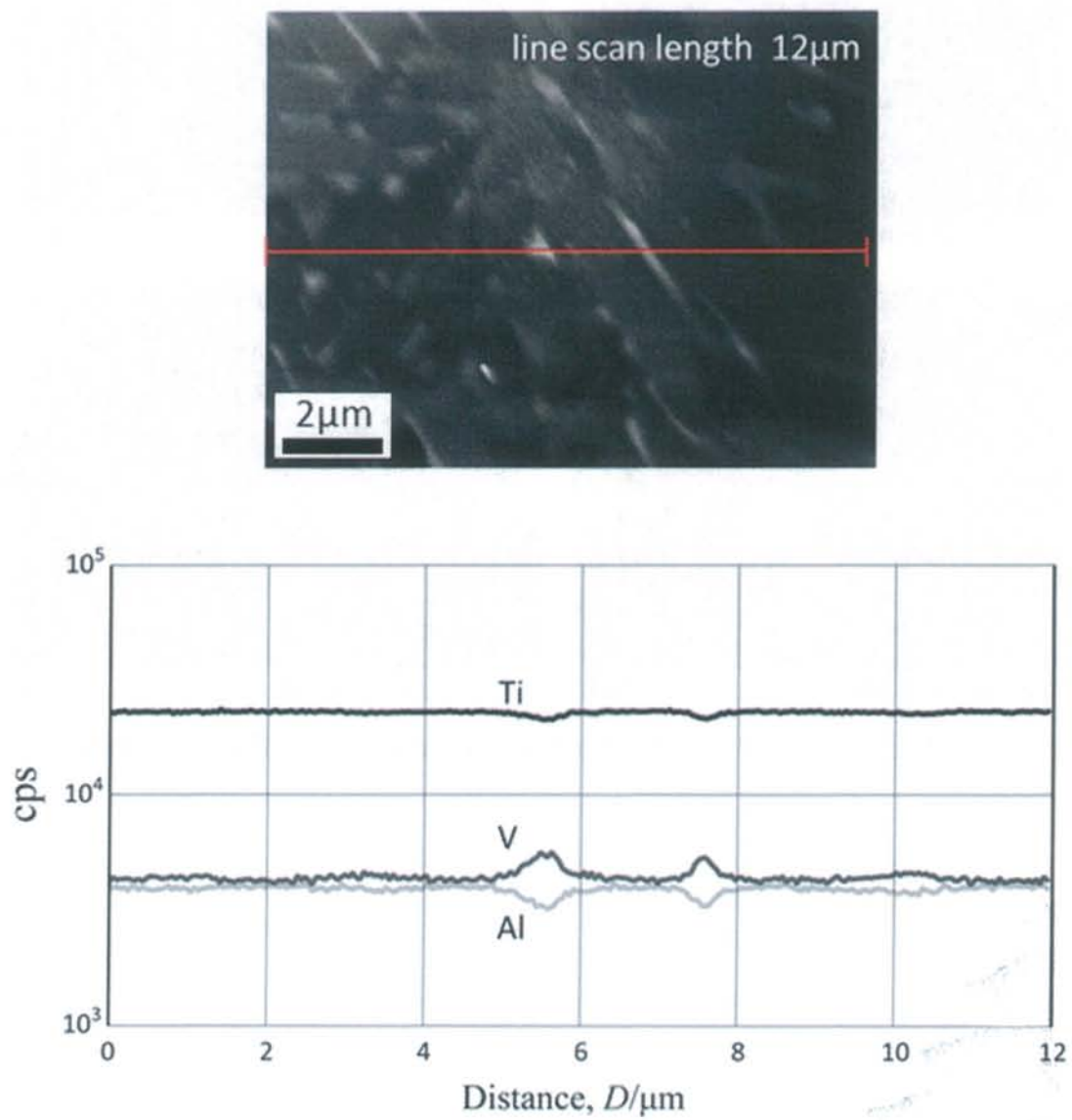


Fig 4.4 The BSE image and the corresponding EDS line scan along the red line of EBM as-built specimen.

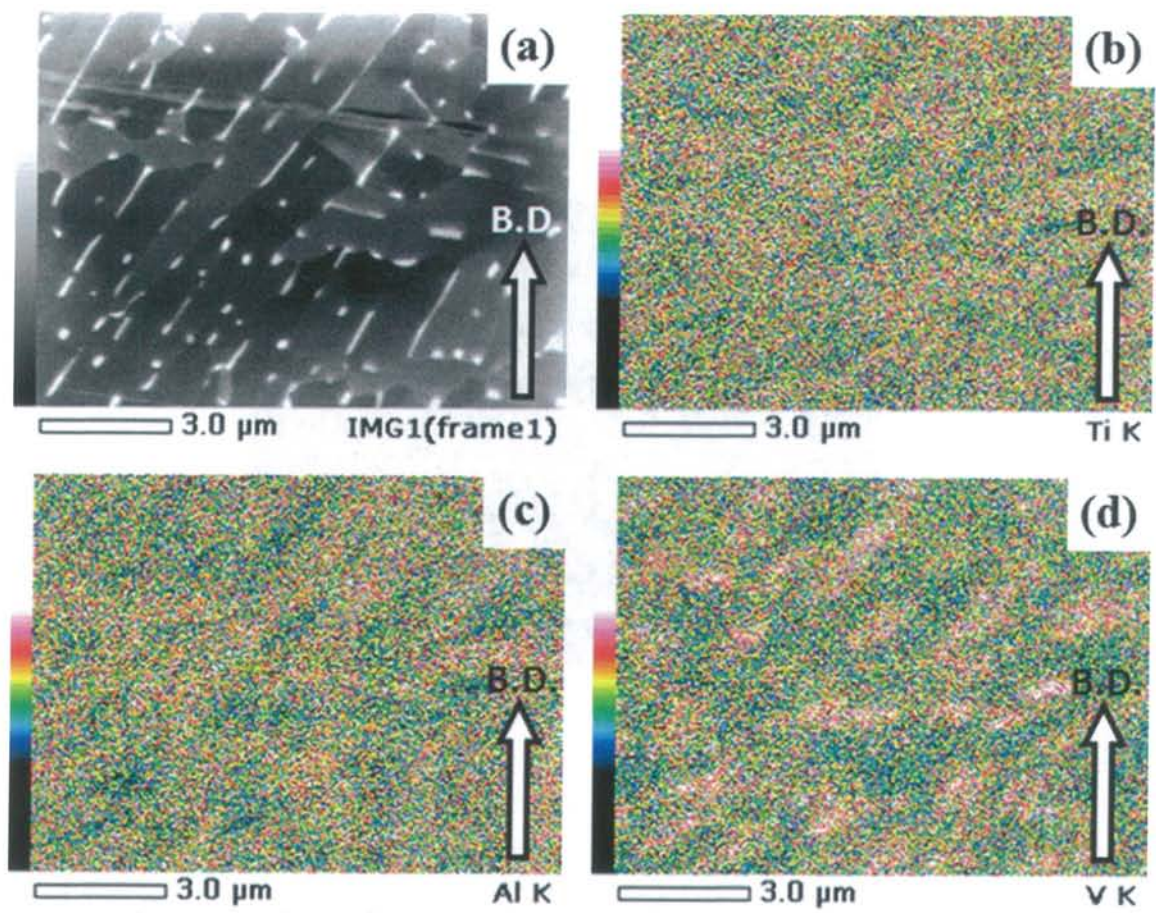


Fig 4.5 The BSE image and the corresponding EDS area scan to EBM as-built specimen.

4.1.2 SLM 非焼鈍材と SLM 積層まま材の EBSD 解析結果

FE-SEM に備え付けられた EBSD 装置を用いて試料表面の結晶方位解析を行った。Fig 4.6 に SLM 非焼鈍材の上面と側面の IPF Map を示している、これは Fig 4.1 と同じ試料を観察したものである。いずれの観察面においても、同じ結晶方位と長手方向を持つ針状の初析 α 相の組が存在することを除いて、試料のほぼ全面に渡ってノイズのように粒界などが不明瞭な領域が広がっている。これは結晶粒が分解能の限界以上に微細であるためではなく、 α' 相へのマルテンサイト変態により導入された強いひずみのために、針状の初析 α 相以外においては結晶方位の正確な同定を行うことができなかったためである。同じ結晶構造と極近い格子定数[33]を持つ α 相と α' 相の識別には困難を伴うが、以上の結果から、SLM 非焼鈍材中の α' マルテンサイト形成を確かめることができる。

Fig 4.7(a)–(f)はこの SLM 非焼鈍材に積層後熱処理を施した SLM 積層まま材の上面と側面の IPF Map, Phase Map, KAM Map であり、それぞれが結晶方位、相構成、周囲との結晶方位差を示している。また、Fig 4.2 と同じ試料を観察したものであり、測定条件として、解析範囲 $50 \times 50 \mu\text{m}$ 、ステップサイズ $0.1 \mu\text{m}$ を用いた。IPF Map に注目すると、上面 (Fig 4.7(a)) と側面 (Fig 4.7(d)) いずれにおいてもサブミクロンオーダーの極めて微細な結晶粒が密集する領域がある一方で、十数 μm の長さで $1\text{--}3 \mu\text{m}$ 前後の幅を持ち同じ結晶方位と同じ長手方向を持つ針状 α 粒の組が確認できる。Fig 4.7(a)の右側には旧 β 粒界が見られ、これを破線で示す。 α' マルテンサイトバリエーションには 12 種類が存在するので[19]、ある結晶方位を持つ旧 β 粒からは、その結晶方位に関連した 12 種類の結晶方位を持つ α' 相が生成する。これを EBSD 解析して IPF Map として表すと、数種類の特定の色 (=結晶方位) のパターンのみを示す結晶粒 (主に α' 相に由来する針状 α 相) から成る領域として旧 β 粒の形状を明らかにすることができる (この手法は 4.1.3 節でより詳しく実証される)。

Phase Map からは、上面 (Fig 4.7(b)) と側面 (Fig 4.7(e)) とともに、結晶粒のほとんどが α 相を示すと EBSD 法によって解析されることがわかる。 β 相が全体に占める割合を示す β 相体積率 (β volume fraction, V_β) を Phase Map から算出した結果、上面と側面とともに $V_\beta=0.2\%$ という結果を得た。この結果は、同じ試料の反射電子組成像 (Fig 4.2) で見られる粒界 β 相の体積率と比較して、極めて小さい。反射電子組成像と EBSD 解析による Phase Map とでこのような結果の差異が生じた理由として、EBSD 解析で用いたステップサイズ条件 ($0.3 \mu\text{m}$) が、粒界 β 相の粒径に対して大きすぎたということが第一に考えられる。4.1.1 節で述べたように、SLM 積層まま材の反射電子組成像で見られた白色の粒界 β 相の粒径は最大でも $0.5 \mu\text{m}$ 程度、多くは $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$ 前後であり、ステップサイズが $0.1 \mu\text{m}$ であることを考えると、二相の境界を含む解析領域が多く存在している。

α 相と β 相の両方が存在する領域に電子線が照射された場合、その領域においてより体積率が高い方の相が全体を占めているとソフトウェア的には判定されるため*5、二相存在領域の多くが α 相として数えられたものと考えられる。したがって、粒界 β 相を正確に解析するためにはステップサイズを小さくするという対策が考えられるが、それに伴う計測時間の幾何級数的増加のために、解析範囲を狭める必要がある。しかし、大きさが数百 μm に及ぶ旧 β 粒の解析のためには解析範囲の縮小は適当ではない。これらの理由から、積層材 Ti-6Al-4V の EBSD 解析には粒界 β 相を観察するための高倍率観察（解析範囲 $10\times 10\ \mu\text{m}$ 、ステップサイズ $0.05\ \mu\text{m}$ ）と、旧 β 粒を観察するための低倍率観察（解析範囲 $400\times 200\ \mu\text{m}$ 、ステップサイズ $0.3\ \mu\text{m}$ ）を組み合わせる観察手法が有効であることが考えられる。

高倍率での粒界 β 相観察の有効性を確かめるための例として、SLM 非焼鈍材に $940\ ^\circ\text{C}-1\ \text{h}$ （空冷）+ $650\ ^\circ\text{C}-2\ \text{h}$ （空冷）の溶体化時効熱処理を施した試料に対して、解析範囲 $10\times 15\ \mu\text{m}$ 、ステップサイズ $0.05\ \mu\text{m}$ の条件で EBSD 解析を行った結果を Fig 4.8(a), (b)に、反射電子組成像を Fig 4.8(c)に示す。反射電子像（Fig4.8 (c)）で見られる α/α 粒界の白い部分と、Phase Map（Fig4.8 (b)）に緑色で表示された粒界 β 相とがよく一致している。また Fig4.8 (b)中で矢印で示した先に存在する、比較的粗大な針状 α 相内部に分散して存在する等軸形状の β 粒が、Phase Map と反射電子像の双方から見つけられた。これは、粒が粗大であるために、積層後の冷却過程に伴う β 相体積率減少時に α/α 粒界へ拡散によって追い出されることができなかった V が針状 α 相内部で密集して、 β 相を残留させるために十分な溶質濃度を得た結果として針状 α 相内部に残留したものか、あるいは、時効熱処理によって $\alpha'\rightarrow\alpha+\beta$ 分解が生じた時に、針状 α 相の V が拡散により内部で密集して濃度を高め、 β 相として生成したものだと考えられる。この Phase Map より算出した β 相体積率は $V_\beta=2.3\%$ であった（解析範囲が小さいため、試料全体の β 相体積率の代表値としては扱えないことに留意する必要がある）。

Fig 4.7[xepAbs]に示した SLM 積層まま材を、旧 β 粒を見るために低倍率観察（解析範囲 $200\times 200\ \mu\text{m}$ 、ステップサイズ $0.2\ \mu\text{m}$ ）を行って得られた IPF Map を

*5 二相存在領域で得られた EBSD パターンは二相それぞれから得られるパターンを重ね合わせたものとなる。Hough 変換を利用したバンド検出の際、EBSD パターンに見られるエッジを検出することでバンドを検出するため、よりコントラストの強いパターン、すなわち、体積率が高いためにより強度の強いパターンを持つ相の方が、Hough 変換時により多い投票数を得ると考えられる。

Fig 4.9 に示す. このように大きなステップサイズを用いた低倍率観察では粒界 β 相はほとんど観察することができないため (仮に算出した場合, ほとんどの場合で 0.1%程度となる), Phase Map は掲載しない. これは以降の他の積層材試料における低倍率観察でも同様である. 上面 (Fig 4.9(a)) と側面 (Fig 4.9(b)) とともに, 旧 β 粒内部で旧 β 粒の結晶方位に関係した特定の結晶方位グループを持ってそれぞれ固有の長手方向に伸長した針状 α 相が Fig 4.7 と同様に確認できる他, 旧 β 粒の形状や大きさを識別することが可能である. ここで上面と側面では旧 β 粒の形状に違いが確認できる. 上面観察で旧 β 相は準等軸的に一定でない粒径で分布しているのに対し, 側面観察で旧 β 相は長手方向がある程度積層方向に沿った長大な柱状粒となっている. すなわち, SLM プロセス中, β -transus 以上で存在した旧 β 粒は, 凝固時に結晶が積層方向へエピタキシャル成長していることが観察された.

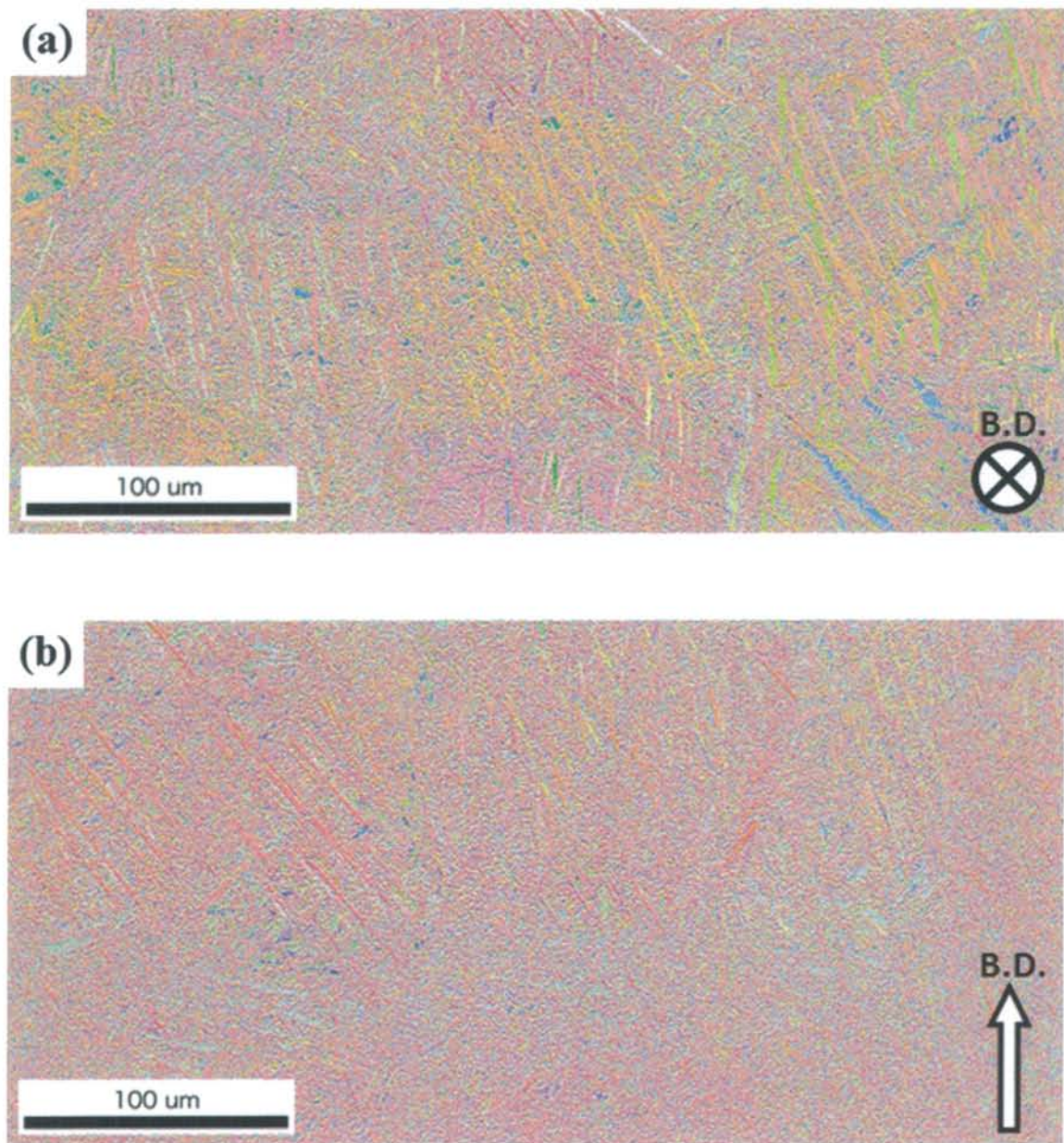


Fig 4.6 IPF maps of SLM unannealed specimen from (a) top view, (b) side view.

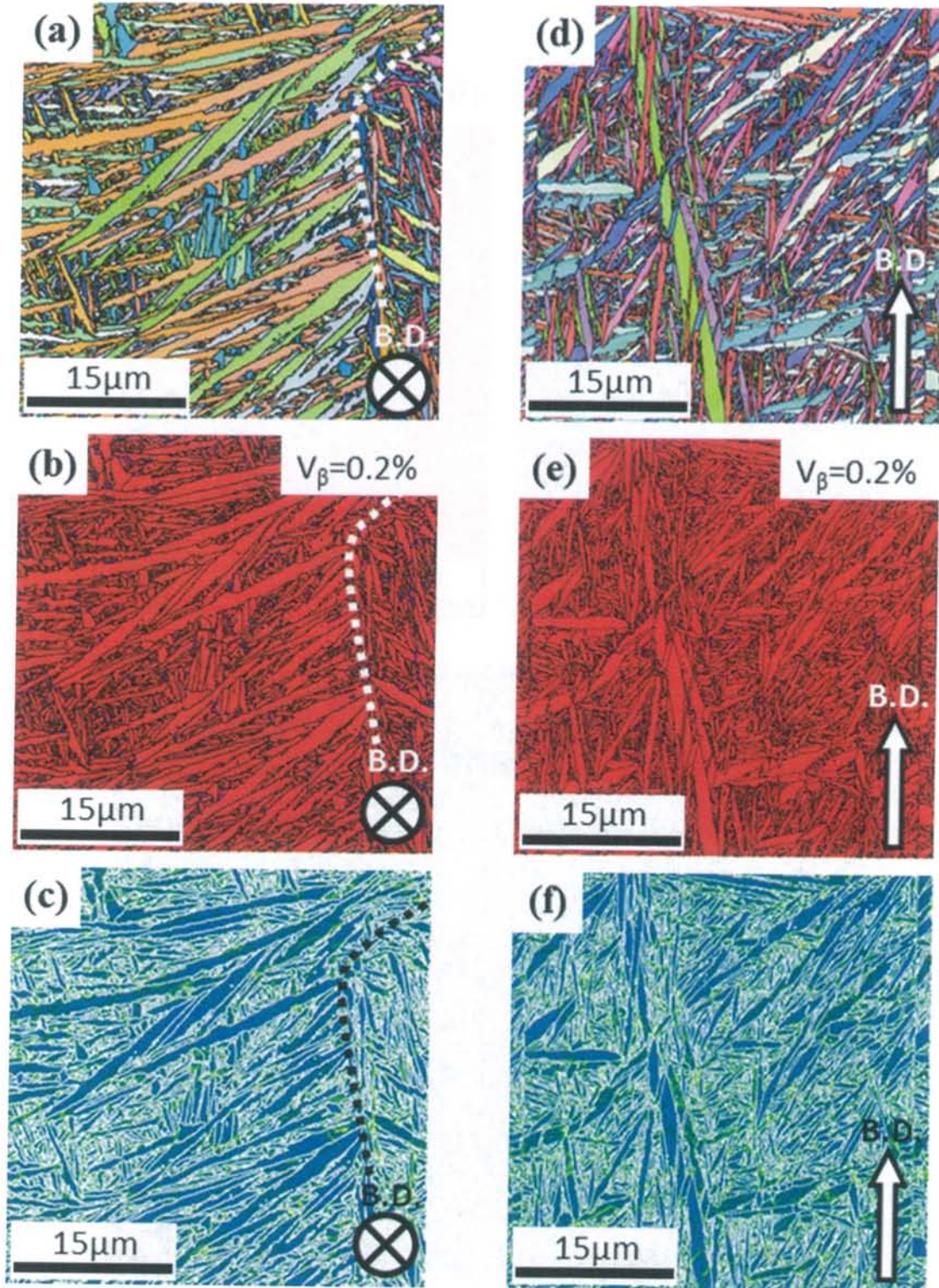


Fig 4.7 (a), (d) IPF maps, (b), (e) Phase maps, (c) (f) KAM maps of SLM as-built specimen from (a), (b), (c) top view and (d), (e), (f) side view.

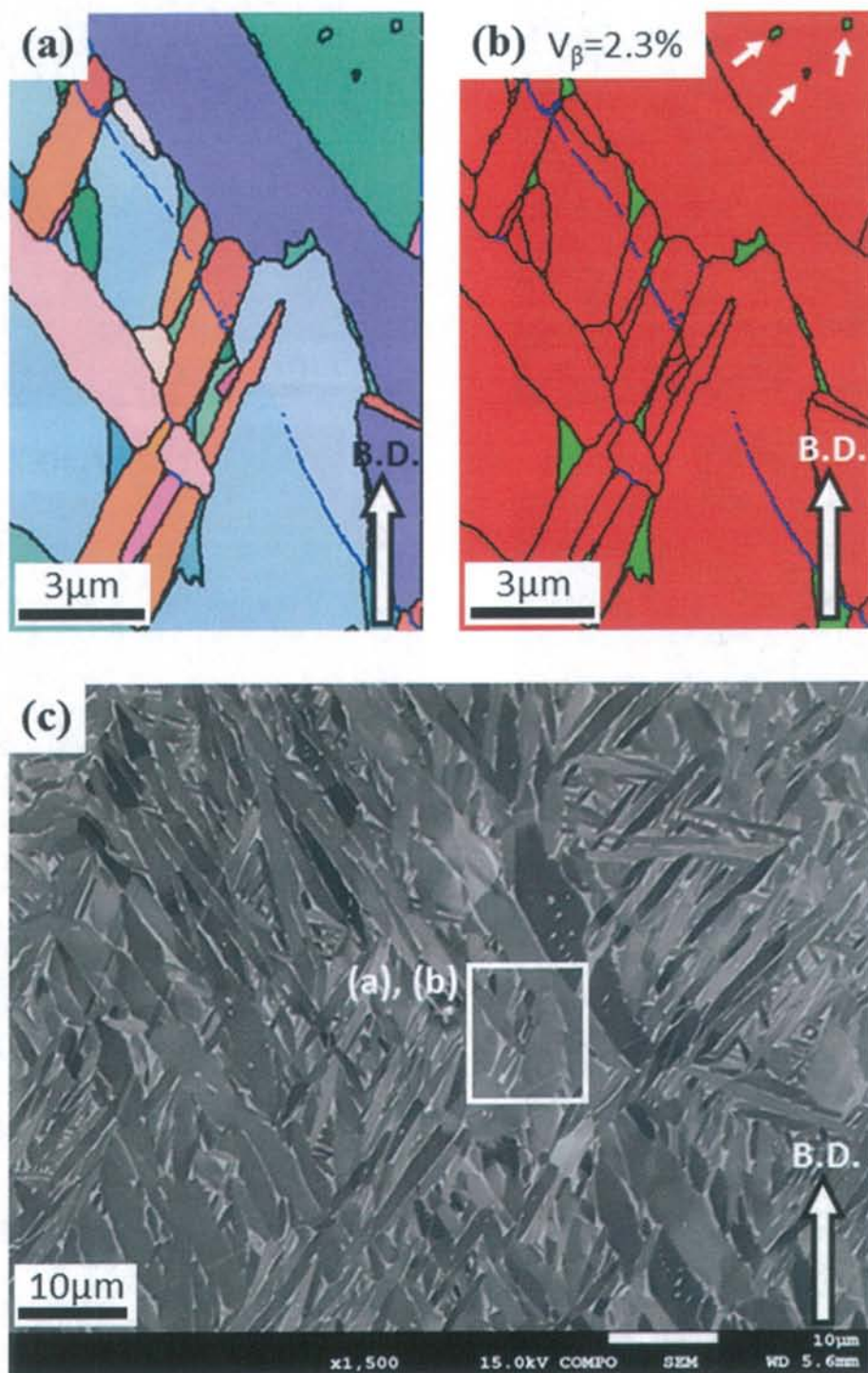


Fig 4.8 (a) IPF map, (b) Phase map and (c) BSE image of SLM specimen after 940 °C–1 h (AC)+650 °C–2 h (AC) treatment.

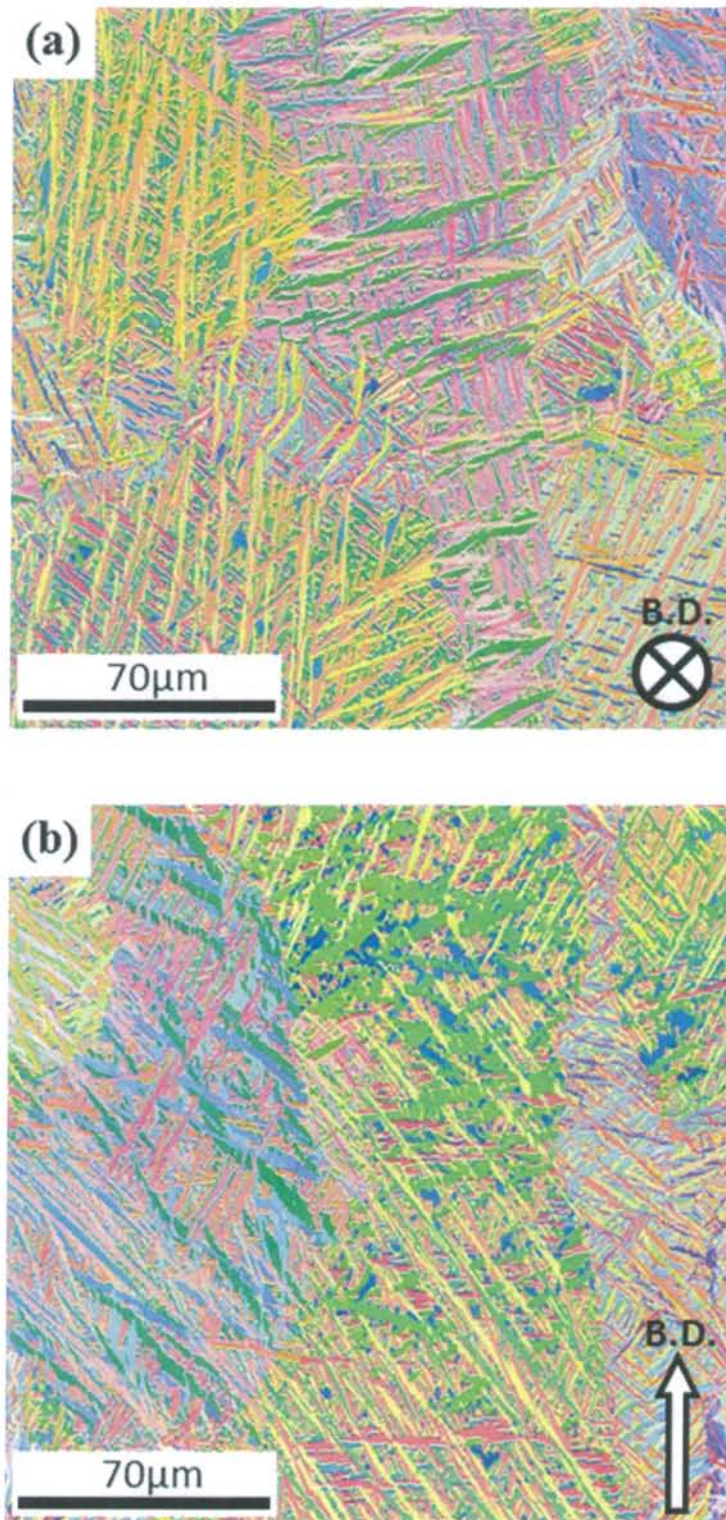


Fig 4.9 IPF maps of SLM as-built specimen obtained from low magnification observation. (a) Top view and (b) side view.

4.1.3 EBM 積層まま材の EBSD 解析結果

EBM 積層まま材の上面と側面の観察結果を Fig 4.10 に示す．ここで観察条件は上面が解析範囲 $80 \times 120 \mu\text{m}$ ，ステップサイズ $0.1 \mu\text{m}$ ，側面が解析範囲 $350 \times 200 \mu\text{m}$ ，ステップサイズ $0.2 \mu\text{m}$ である．これらの IPF Map からは，旧 β 粒界に核生成し，冷却とともに， $\{110\}_{\beta}$ に沿って， $(110)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha}$ の Burgers の結晶方位関係を保ちながら成長した α -Widmanstätten 構造[51]が確認された (Fig 4.10(a), (b)の矢印に示す)．上面と側面における α -Widmanstätten 構造の形状の違いは，旧 β 粒が積層方向に沿ってエピタキシャル成長をしているために，積層方向に平行な旧 β 粒界をこの組織が有していることを反映したものである．生成メカニズムは異なるものであるが，積層方向に一次アームを持って成長したデンドライト (dendrite, 樹枝状結晶) の形状を考えると分かりやすい．旧 β 粒界に生成した α -Widmanstätten 構造は旧 β 粒内を横断するように成長していて，その多くが他端に到達している．また α -Widmanstätten を構成する粒は，その核生成地点 (Fig 4.10(a), (b)の丸枠に示す) において塊状になっていて，これは，Fig 2.11 に示すように，同じ結晶方位を持ちながら互いに独立して平行に成長していった板状 α 相が，EBM プロセス中の予備加熱による長時間の高温保持のために合体し粒成長した結果である．この推論は， α -Widmanstätten 構造を持つ EBM 積層まま試料に $940^{\circ}\text{C}-1\text{h}$ (空冷) + $650^{\circ}\text{C}-2\text{h}$ (空冷) の溶体化時効熱処理を施すと， α -Widmanstätten を構成する板状 α 相が合体することで著しく粗大化するという実験結果によって補強される (Fig 4.11)．また Fig 4.3(a)において， α -Widmanstätten を構成する板状 α 相が部分的に合体していたことによって裏付けられる．

積層後の焼鈍熱処理を施さなければ EBSD 解析で有意義な結果を得ることができなかった SLM 試料 (Fig 4.6, Fig 4.7) に対して，EBM 試料ではそのような積層後熱処理を施すことなく Fig 4.10 のような明瞭な EBSD 解析結果を得ることができた．これは反射電子組成像の観察結果 (Fig 4.1–Fig 4.3) と同様に，SLM 非焼鈍材は α' -マルテンサイトが主となる組織であるのに対し，EBM 積層まま材では α 相が主となる組織であるということを示唆している．

EBM 積層まま材の微視組織を構成する要素として， α -Widmanstätten 構造の他にも旧 β 粒界に沿って旧 β 粒同士を仕切るように生成した粒界 α 相が特徴的であり，SLM 積層まま材では観察されなかったものである．この旧 β 粒界 α 相は極めて細長い形状を持ち，アスペクト比は 10 以上に達するものがあるが，断続的であり，異なる結晶方位を持つ他の旧 β 粒界 α 相と接していることが多い (Fig 4.10(a), (c)の四角枠に示す)．旧 β 粒界 α 相は，旧 β 粒の結晶方位に関連した特定の結晶方位グループに応じた結晶方位を，旧 β 粒中の針状 α 相と同様に有しているが，各結晶方位に固有の成長方向に伸長することではなく，旧 β 粒界の形

状に沿った形状をしており、これは特に Fig 4.10(a)の上面観察結果において顕著である。旧 β 粒界 α 相のアスペクト比は、結晶方位固有の成長方向と旧 β 粒界の伸長方向との関係によって決まると考えられ、両者の成す角が小さいほど粒界 α 相は長大となり高アスペクト比形状を成す。

EBM 積層まま材の KAM Map (Fig 4.10(b), (d)) を見ると、側面観察において (Fig 4.10(d)), α -Widmanstätten 構造の中央を仕切るように連続した結晶方位差が存在し、KAM Map 中においては緑色の線として表示されている。これは、 α -Widmanstätten 構造の成長によって IPF Map では不明瞭となってしまった、本来の旧 β 粒界の位置を示している。隣接する旧 β 粒でそれぞれ独立に成長した α -Widmanstätten の結晶方位が極近いものであった場合 IPF Map での識別は困難であるが、KAM Map を用いることで識別を可能にすることができる。Fig 4.12 は Fig 4.10(b), (d)で観察している試料とは異なる場所から切り出した EBM 積層まま材の側面観察による IPF Map であるが（解析範囲 $150 \times 150 \mu\text{m}$, ステップサイズ $0.1 \mu\text{m}$ ）、この試料においても、隣接する旧 β 粒でそれぞれ独立に成長しながら、極近い結晶方位を持つ α -Widmanstätten 構造が多く確認される。また、隣り合う 2 つの旧 β 粒において極近い結晶方位を持つ α -Widmanstätten 構造を有していない旧 β 粒界 (Fig 4.12 の丸枠内に示す) では、本来の旧 β 粒界がそのまま残存していて明確である。これらの結果から、隣接する 2 つの旧 β 粒において、それぞれの旧 β 粒で可能な 12 種類のバリエーションの中で、できる限り同じような結晶方位を持つ α -Widmanstätten の組がそれぞれの旧 β 粒中で優先的に成長したことが考えられる。すなわち、一方の旧 β 粒の持つ結晶方位に関連した結晶方位を有しながら旧 β 粒界で生成した α 相の核が、他方の旧 β 粒で生成する α 相核の結晶方位に影響を及ぼしたということが示唆される。

特定の色 (= 結晶方位) のグループを持つ領域によって旧 β 粒を識別できるということは、その領域においての逆極点図は、(十分に広い解析領域をとれば) どの場所においても同じものを示すということを示している。それを実証するために、Fig 4.10(b)の EBM 積層まま材側面 IPF Map において、6 箇所の領域で極点図を得た結果を Fig 4.13 に示す。各極点図には 6 つのピークが見られ、これは旧 β 相と針状 α 相との間の Burgers の結晶方位関係に応じたものである。同じ色のグループを示す結晶粒から成る領域 (A-1 と A-2, B-1 と B-2, C-1 と C-2) はそれぞれほぼ同一の極点図を示していて、これは同じ旧 β 粒に由来する領域であることを示唆している。この結果から、IPF Map で針状 α 相の持つ結晶方位を観察することにより、旧 β 粒の形状を特定することができる。また得られた逆極点図と Burgers の結晶方位関係の式を組み合わせることで、旧 β 粒の結晶方位も推定することができるだろう。

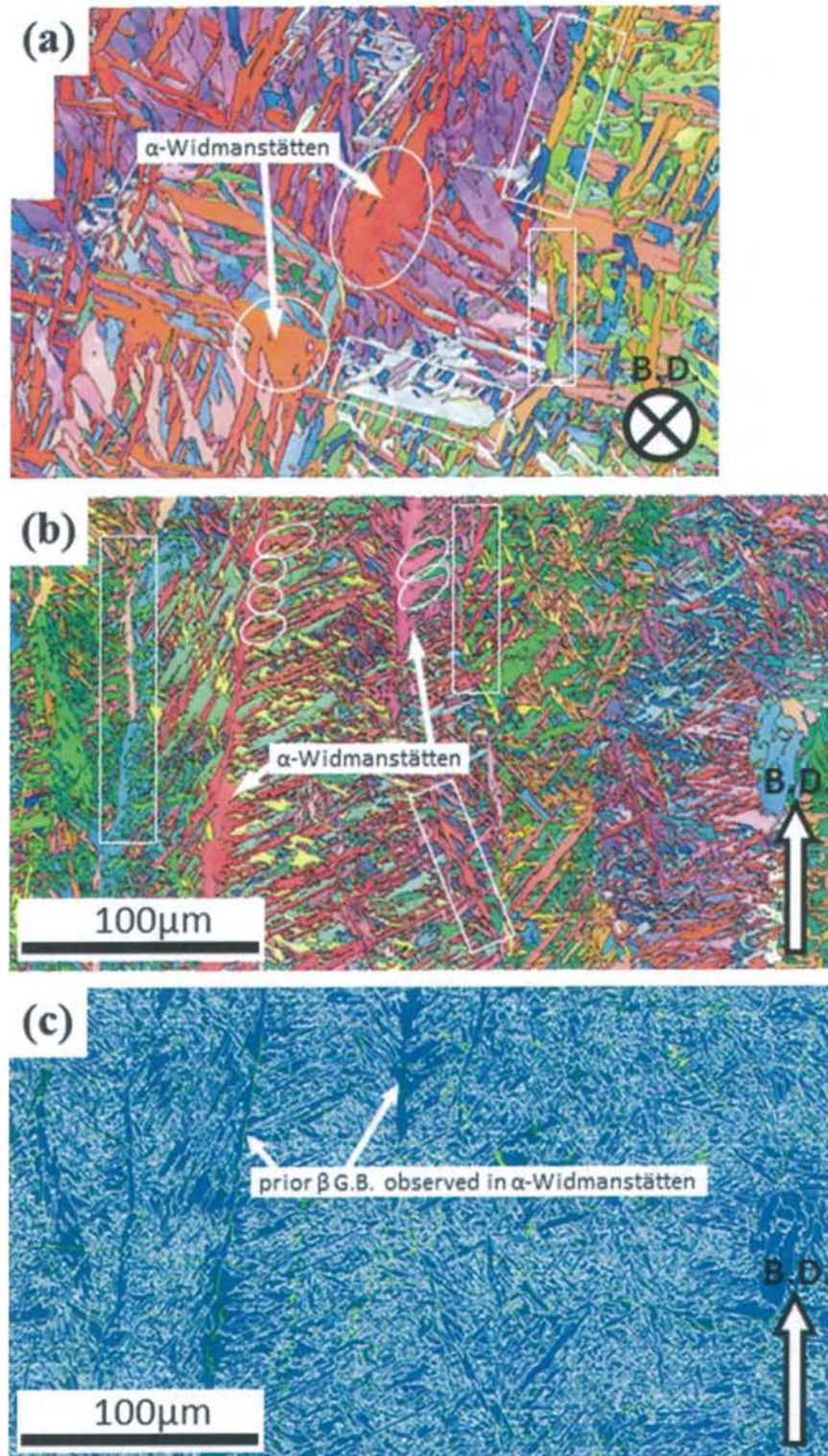


Fig 4.10 (a), (b) IPF maps and (c) KAM maps of EBM as-built specimen from (a) top view and (b), (c) side view.

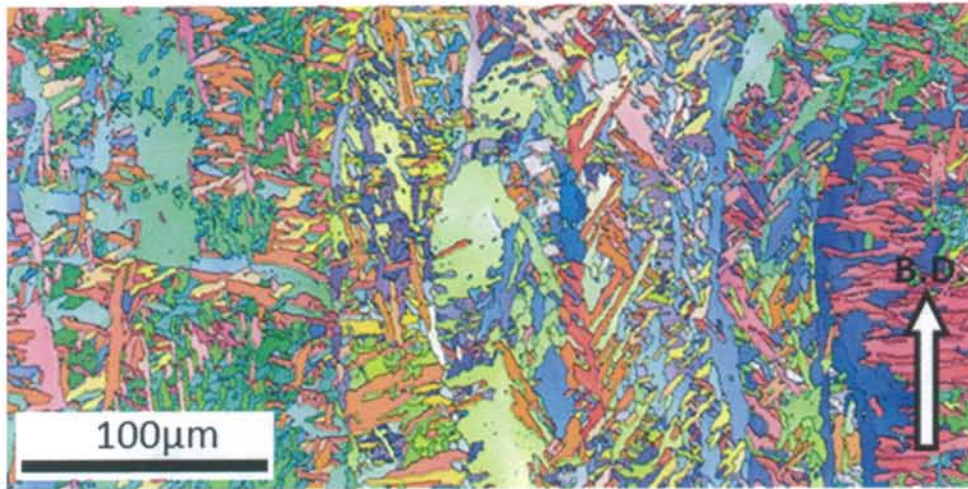


Fig 4.11 IPF map of EBM specimen after 940 °C-1 h (AC) + 650 °C-2 h (AC) treatment.

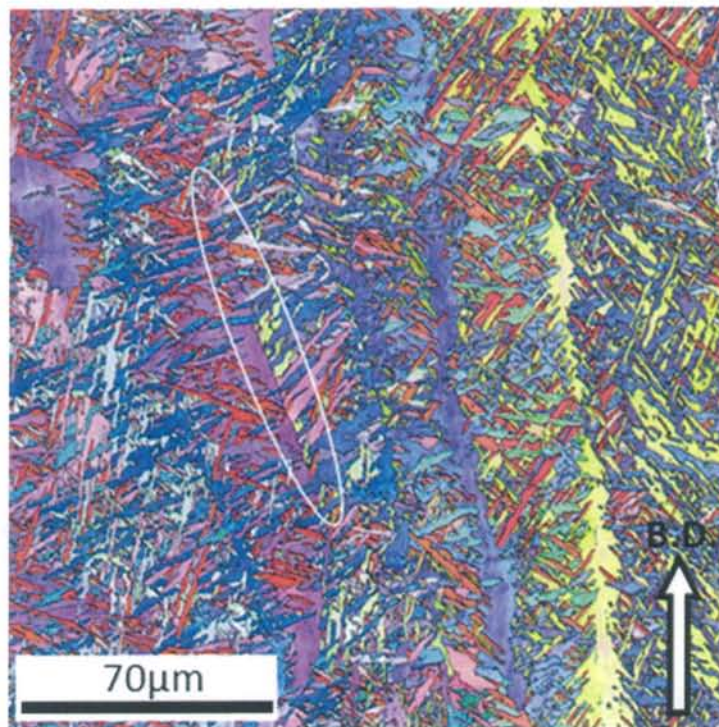


Fig 4.12 IPF map of EBM as-built specimen from side view.

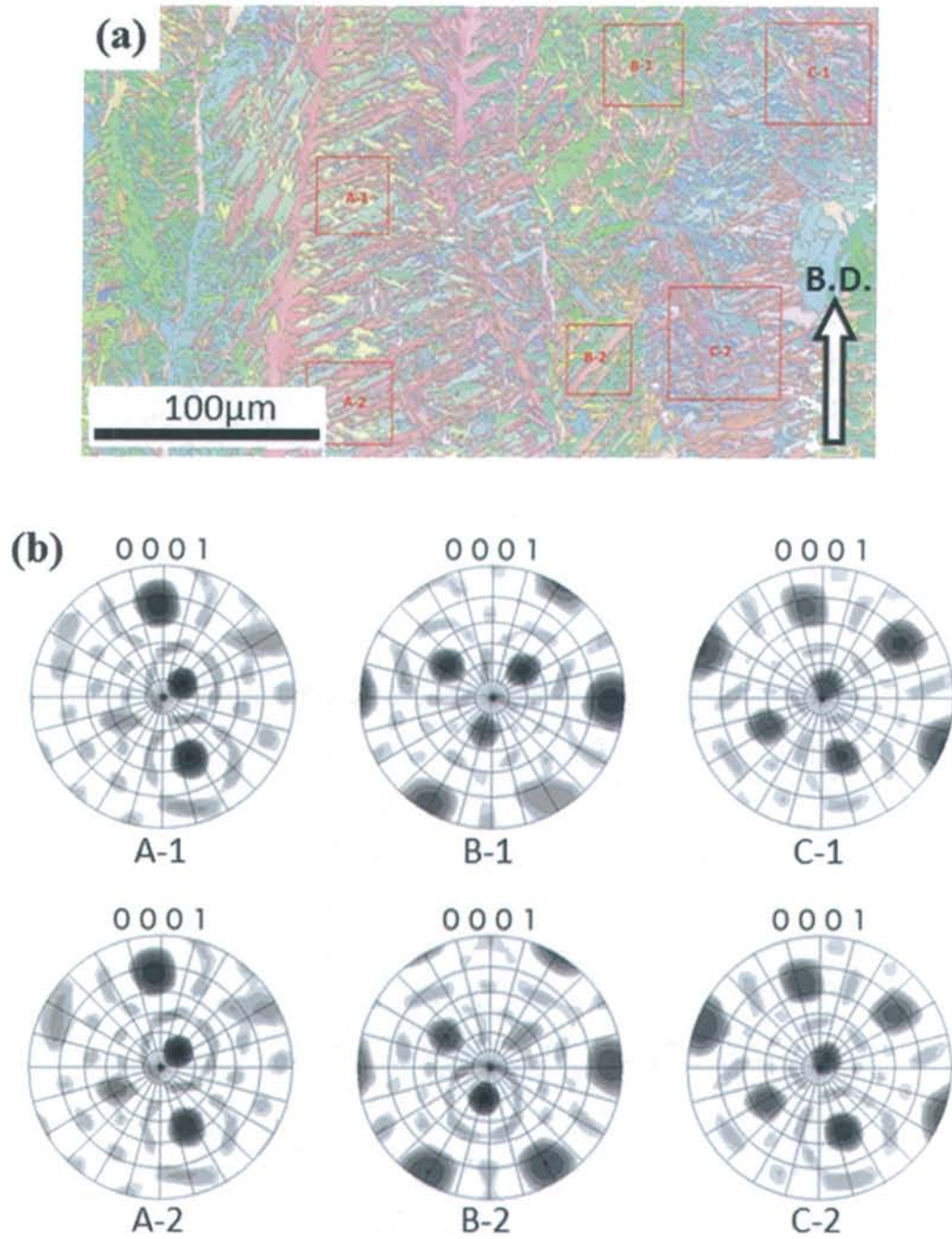


Fig 4.13 Pole figures obtained using the 6 area on the sample shown in (a) and Fig 4.10 (b). Relative intensity showed by contrast between white (weak) and black (strong).

4.1.4 圧延焼鈍材 (RM) の EBSD 解析結果

従来の圧延焼鈍法で作成された圧延焼鈍材を、積層造形材に対する比較材 (RM) として EBSD 解析した結果を Fig 4.14 に示す。α+β 合金で典型的に見られる Duplex 組織であり、密に存在する等軸 α 相の間に粒界 β 相が存在している。解析によって得られた β 相体積率の値は $V_{\beta}=7.4\%$ であった。圧延に続けて β-transus 未満の実機焼鈍 (Mill Annealing) 温度で保持されその後炉冷された試料は、針状組織を生成することなく等軸 α 相+粒界 β 相組織を維持しながら残留応力を解放する。一方、β-transus 以上で焼鈍を行う完全焼鈍 (Full Annealing) あるいは β 焼鈍 (Beta Annealing) とは異なり、圧延加工により導入されたひずみが等軸 α 中に数多く残留していることが局所方位差 (KAM: Kernel Average Misorientation) を表す KAM Map (Fig 4.14(c)) より観察できる。粒径が小さいほど KAM 値が低い、すなわち結晶粒内部のひずみが小さいことが分かる。これは、再結晶温度よりも大きい焼鈍温度で保持することによりひずみエネルギーを駆動力として生じた再結晶粒だと考えられる。

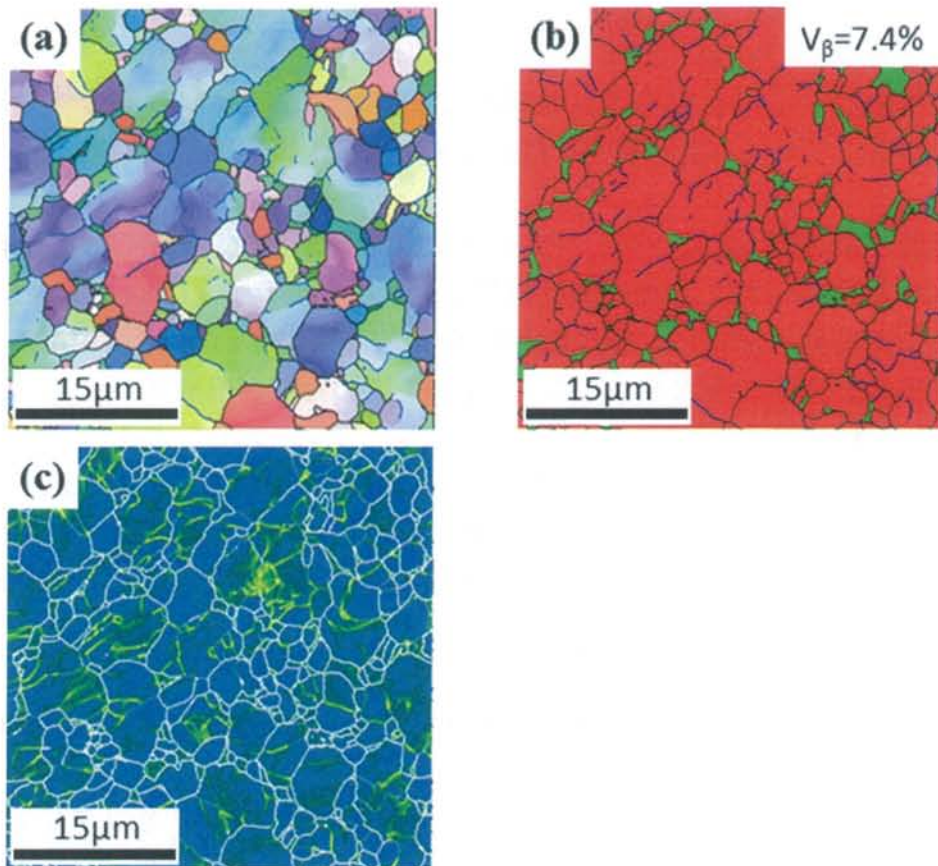


Fig 4.14 (a) IPF maps, (b) Phase maps, (c) KAM maps of RM specimen.

4.1.5 SLM STAed 材の EBSD 解析結果

SLM 積層まま材 (Fig 4.2, Fig 4.7) に 3.2 節で解説した 954 °C–2 h (空冷) +538 °C–4 h (空冷) の溶体化時効 (STA) 熱処理を施した SLM STAed 材の上面と側面の EBSD 解析結果 (解析範囲 50×50 μm, ステップサイズ 0.1 μm) を Fig 4.15 に示す. 針状 α 相粒の長手方向への伸長が見られ, 全体として粒は粗大化している. それを示したグラフが Fig 4.16 であり, EBSD 解析結果から得られた SLM 積層まま材と SLM STAed 材の粒径分布を示したグラフであるが, 平均粒径の上昇と, 特に 0.3 μm 以下の粒径を持つ結晶粒の減少が明らかな。またこのグラフからは, 上面観察と側面観察との間で, SLM 積層まま材と STAed 材ともに針状 α 相の粒径について明確な異方性は確認されなかった。

SLM STAed 材では旧 β 粒界において, 鉄鋼材料で見られる粒界アロトリオモルフ (grain boundary allotriomorph; GBAM) フェライトのように生成し成長した α 相 (GBAM-α) 群が確認され, これは SLM 積層まま材では存在しなかったものである. 上面観察結果の KAM Map (Fig 4.15(c)) を見ると, GBAM-α 内部を横断する緑色の直線が複数見られ (矢印の先に示す), わずかな結晶方位差が存在することを示している. このことは, ある旧 β 粒界の複数箇所で, ほぼ同じ結晶方位を持ちながら旧 β 粒界に沿って独立に成長した GBAM-α が合体し結合したことを示唆していて, 結合箇所において高い KAM 値を示していると考えられる。

解析範囲 200×200 μm, ステップサイズ 0.2 μm の条件で, Fig 4.15 の上面観察試料の別の領域から得た EBSD 解析結果を Fig 4.17 に示す. Fig 4.9(a) の SLM 積層まま材上面観察と同様に, 準等軸的な旧 β 粒が観察されるが, GBAM-α が存在しているという点でやはり異なる. Fig 4.17 において, 旧 β 粒界の粒界三重点で GBAM-α は終端を有する. また, 旧 β 粒界の方向におおむね沿って成長可能なバリエーションが存在しない部分においては, GBAM-α は存在しない. 以上から, GBAM-α 群は STA 熱処理中に旧 β 粒界中に析出した組織を起源とするものではなく, SLM 積層まま材で既に存在していた針状 α 相の可能な成長方向が旧 β 粒界とおおむね一致する時, その針状 α 相が成長して GBAM^{よう}様の結晶粒となったものと考えられる. すなわち, SLM STAed 材で見られる GBAM-α の本質は粗大化した針状 α 相である。

また旧 β 粒の粒界三重点付近において, 等軸形状を持つ α 相の存在が確認された (矢印の先に示す). これらの粒の結晶方位が, 隣接する 3 つの旧 β 粒の α バリエーションがそれぞれ持つ結晶方位のいずれとも一致しないこと, また等軸形状であることから, STA 熱処理中の溶体化熱処理過程に伴う高い β 相体積率状態で, 粒界三重点において優先的に発現した再結晶粒であると考えられる [52].

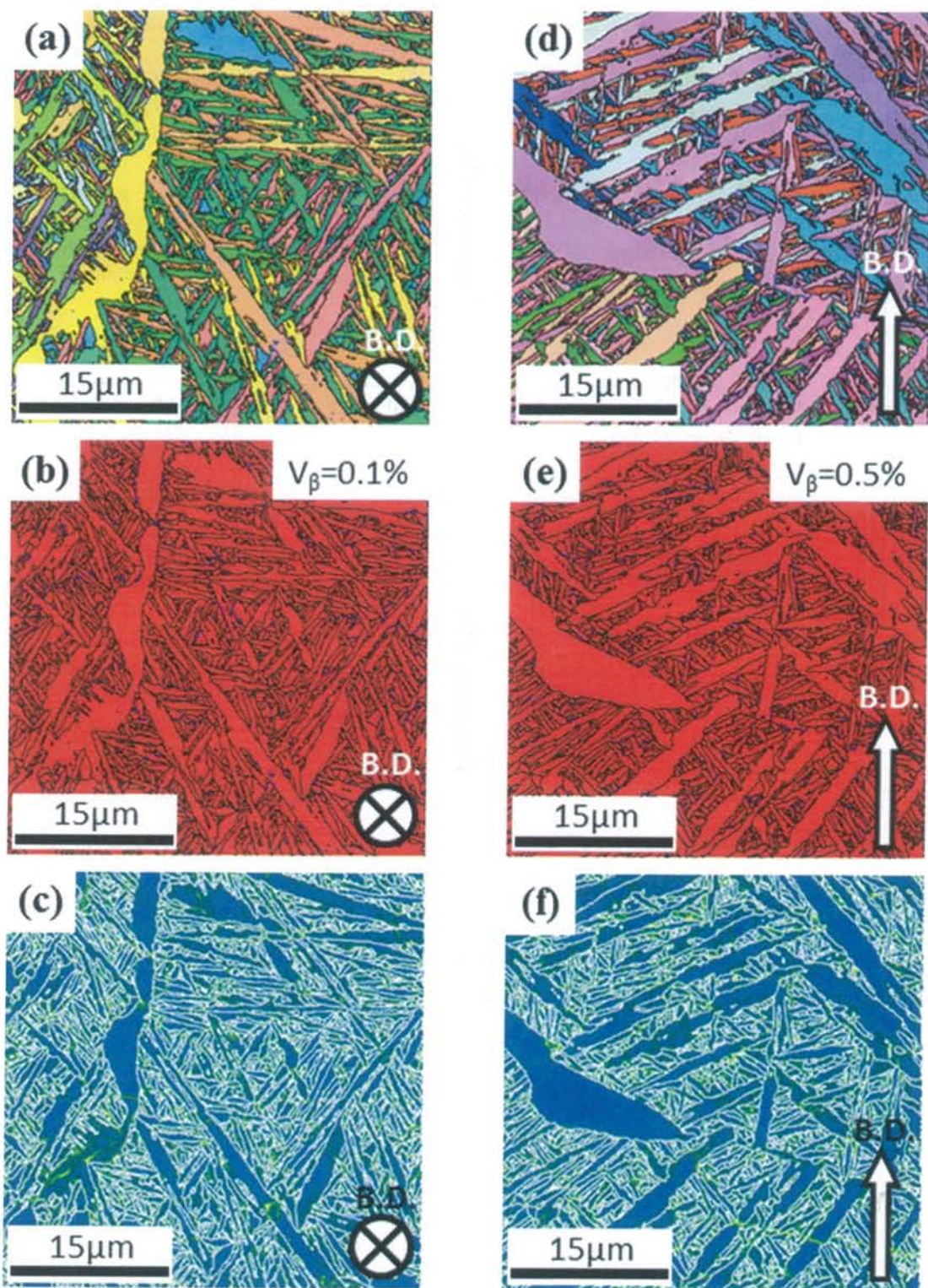


Fig 4.15 (a), (d) IPF maps, (b), (e) Phase maps, (c) (f) KAM maps of SLM STAed specimen from (a), (b), (c) top view and (d), (e), (f) side view.

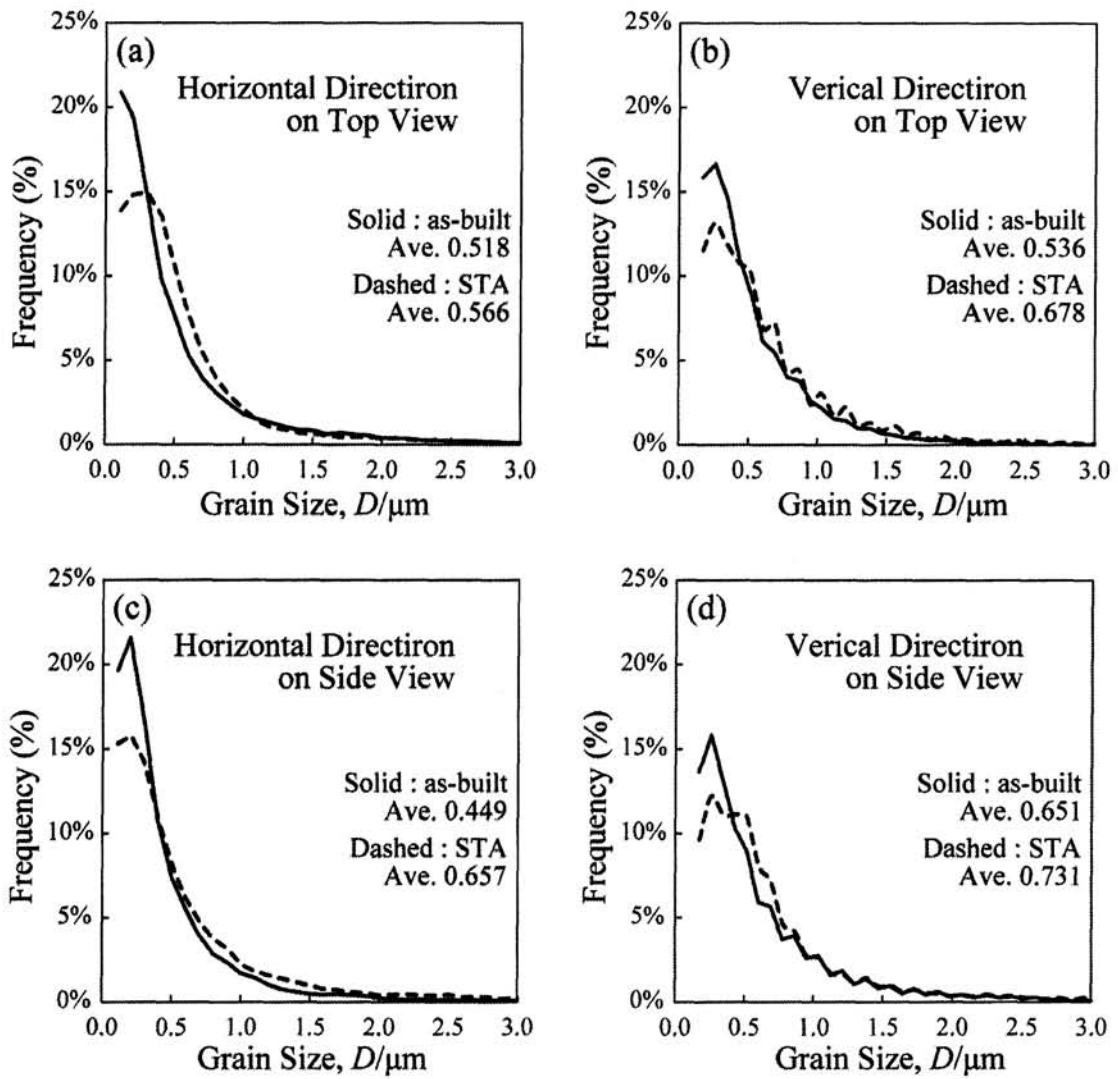


Fig 4.16 Grain size distribution between SLM as-built and STAed specimens obtained from EBSD analysis results on (a),(b) top view and (c), (d) side view .

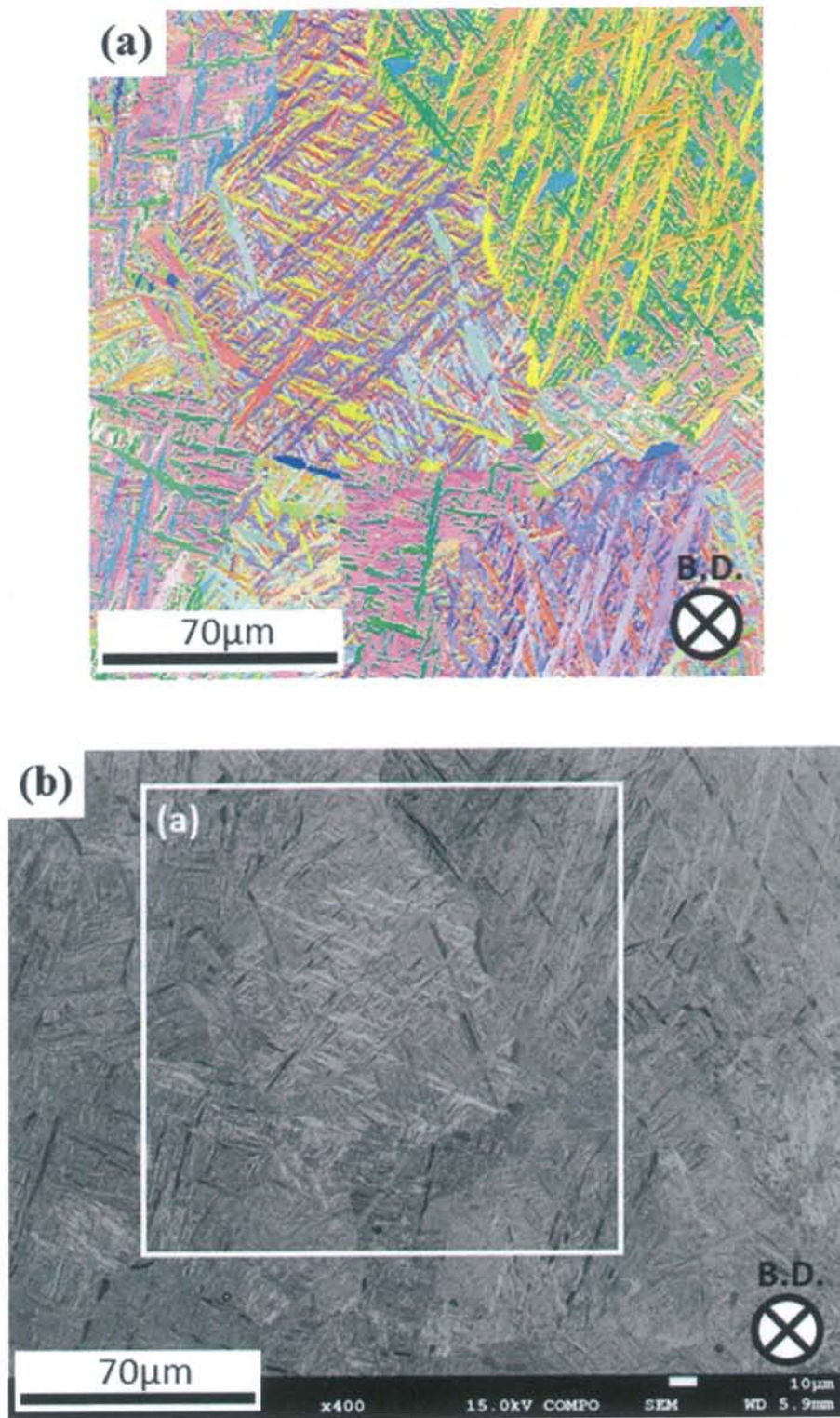


Fig 4.17 (a) IPF map and (b) BSE image of SLM STAed specimen.

4.2 引張試験結果

4.2.1 室温引張試験結果

SLM 積層まま材, EBM 積層まま材, SLM STAed 材, RM 材, RM STAed 材に対して室温引張試験を行った結果を Fig 4.18 および Table 4.1 に示す. ここで積層造形材では, 積層方向に対して平行な長手方向を持つ試料を 0° , 垂直な長手方向を持つ試料を 90° として区別している. RM の破断伸び (16.3%) に対して, SLM 積層まま材と EBM 積層まま材の破断伸びは 8.3–8.8% とおよそ半分程度 (0.51–0.54 倍) の結果であった. また EBM 積層まま材と RM 材はほぼ同じ 0.2% 耐力 (930 MPa), 引張強さ (1000–1010 MPa) を示した一方で, SLM 積層まま材は 0.2% 耐力 (1090 MPa / 0° , 1020 MPa / 90°), 引張強度 (1150 MPa / 0° , 1160 MPa / 90°) の両方で約 10% 以上高い値 (9.7–17.2%) を示した.

STA 熱処理によって, STA 材と RM 材はともに機械的強度を上昇させ破断伸びを低下させた. 特に RM においては 0.2% 耐力で 930 MPa から 1160 MPa, 引張強さで 1010 MPa から 1230 MPa と, 機械的強度において 20% 以上の向上が見られた. 破断伸びは SLM において 8.5% (90°) – 8.8% (0°) から 2.4% (0°) – 2.6% (90°), RM において 16.3% から 6.1% と, 半分以上の低下 (0.27–0.37 倍) が見られた.

SLM 非焼鈍材の延性 (6.6% (90°) – 7.4% (0°)) は SLM STAed の延性 (2.4% (0°) – 2.6% (90°)) より高い値を示しながら同等の強度を示した.

0° 材と 90° 材との間の異方性は, いずれの材料においてもほとんど見られなかった. EBM 積層まま材の破断伸びにおいて, 0° 材における 8.3% と 90° 材における 8.8% という差が見られたが, 強度においては 0.2% 耐力, 引張強さともに同じ値を示した.

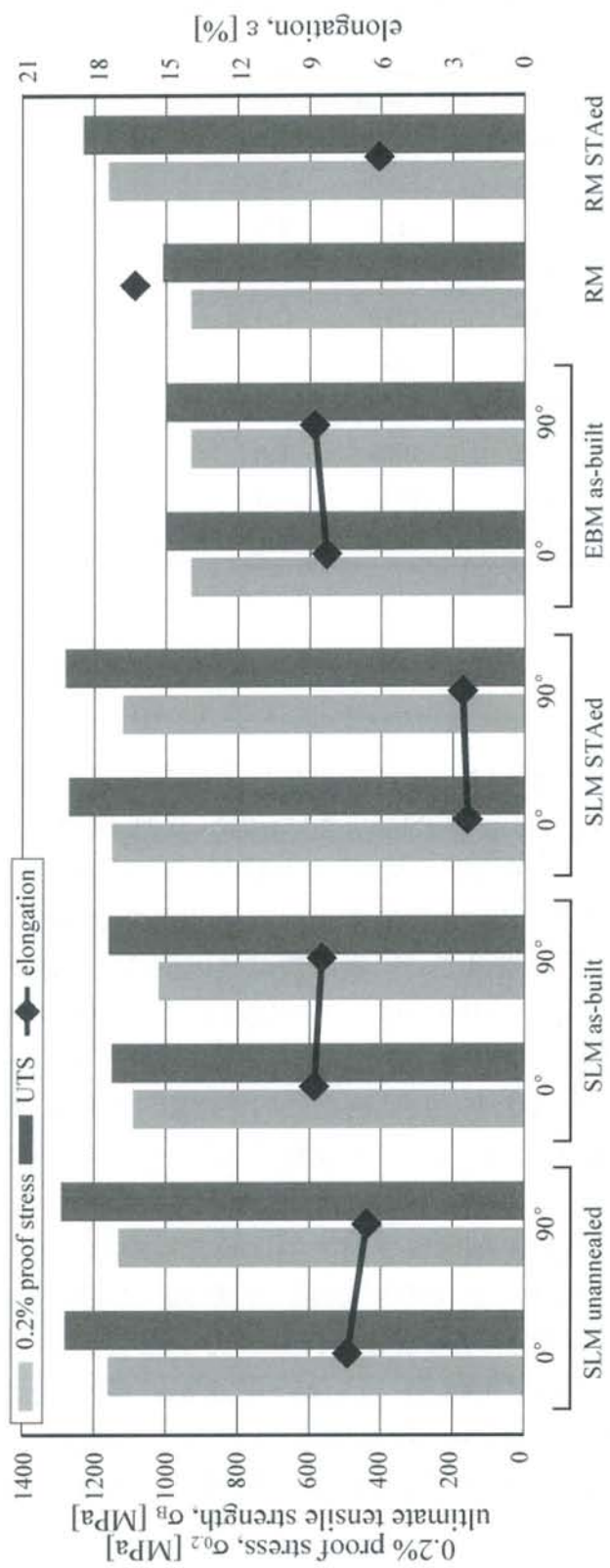


Fig 4.18 Tensile properties of SLM, EBM and RM specimens at room temperature.

Table 4.1 Tensile properties of SLM, EBM and RM specimens at room temperature
from Fig 4.18.

		YS(MPa)	UTS(MPa)	EL(%)
SLM unannealed	0°	1160	1280	7.4
	90°	1130	1290	6.6
SLM as-built	0°	1090	1150	8.8
	90°	1020	1160	8.5
SLM STAed	0°	1150	1270	2.4
	90°	1120	1280	2.6
EBM As-built	0°	930	1000	8.3
	90°	930	1000	8.8
RM		930	1010	16.3
RM STAed		1160	1230	6.1

4.2.2 450 °C 高温引張試験結果

SLM 積層まま材, EBM 積層まま材, RM 材に対して 450°C 大気雰囲気下で高温引張試験を行った試験結果を Fig 4.19 および Table 4.2 に示す. 0.2%耐力においては, EBM 積層まま材 (570MPa / 0°, 560MPa / 90°) と RM 材 (600 MPa) は近い値を示し, また引張強さにおいても, EBM 積層まま材 (670MPa / 0°, 90°) と RM 材 (680 MPa) は近い値を示した. 室温での引張試験結果と同様に, SLM 積層まま材は, 0.2%耐力 (830MPa / 0°, 850MPa / 90°), 引張強さ (970MPa / 0°, 950MPa / 90°) とともに EBM 積層まま材と RM 材を上回る値を示したが, その強度差は室温試験よりも広がっていた. すなわち, 0.2%耐力においては 10–17% (室温) から 38–51% (450 °C) に, 引張強さにおいては 13–16% (室温) から 40–54% (450 °C) に強度差が拡大していた.

強度においては SLM 積層まま材, EBM 積層まま材ともに異方性がほぼ見られなかった一方で, 破断伸びにおける異方性が 450 °C 試験では明確に発現した. 0°材と 90°材との間の破断伸びの差は, SLM 積層まま材において 1.32 倍 (11.5% / 0°, 8.7% / 90°), EBM 積層まま材において 1.48 倍 (13.0% / 0°, 8.8% / 90°) を示した. これを反映して RM 材と積層まま材との間の延性差は 0°材では縮まり, 室温での 0.51–0.54 倍から 450 °C 試験では 0°材で 0.70–0.79 倍, 90°材で 0.53–0.54 倍となった.

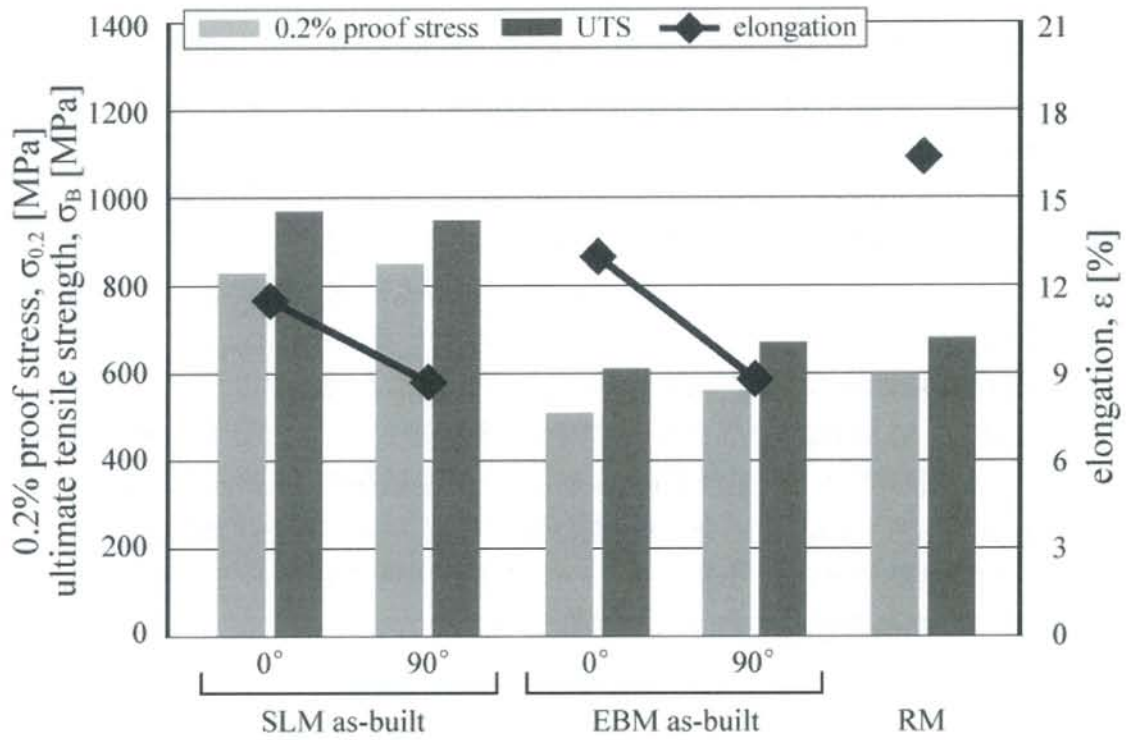


Fig 4.19 Tensile properties of SLM, EBM and RM specimens at 450°C.

Table 4.2 Tensile properties of SLM and EBM specimens at 450°C from Fig. 4.19.

		YS(MPa)	UTS(MPa)	EL(%)
SLM as-built	0°	830	970	11.5
	90°	850	950	8.7
EBM as-built	0°	510	610	13.0
	90°	560	670	8.8
RM		600	680	16.4

4.2.3 450 °C–400 MPa クリープ試験結果

SLM 積層まま材, EBM 積層まま材, RM 材, SLM STAed 材, EBM STAed 材, RM STAed 材に対して 450 °C–400 MPa 大気雰囲気下でクリープ試験を行った結果を Fig 4.22 に示す. クリープ試験結果から得られたパラメーターは, Fig 4.23 のようにクリープ曲線と対応している. 試料はいずれも典型的な高温クリープ挙動を示した. SLM と EBM の積層まま材は, RM 材に比べて 5 倍以上のクリープ寿命 (5.66–7.13 倍) を示した. これは両方がともに主に微細な針状 α 相から成る組織であり, 高いクリープ耐性を得たためだと考えられる.

RM 試料が熱処理によって 48.7 h から 292.4 h と約 6 倍にクリープ寿命を伸ばしたのに対し, SLM 試料ではクリープ寿命 (熱処理前の 347.5 h から熱処理後の 362.1 h) と破断ひずみ (熱処理前の 11.8% から熱処理後の 13.3%) においてわずかな向上が見られたのみだった. Fig 4.22(b) のひずみ–クリープ速度グラフからは, RM 試料は熱処理により最小クリープ速度が大きく低下しているのに対し, SLM 試料では熱処理前後でほとんど変化が見られない.

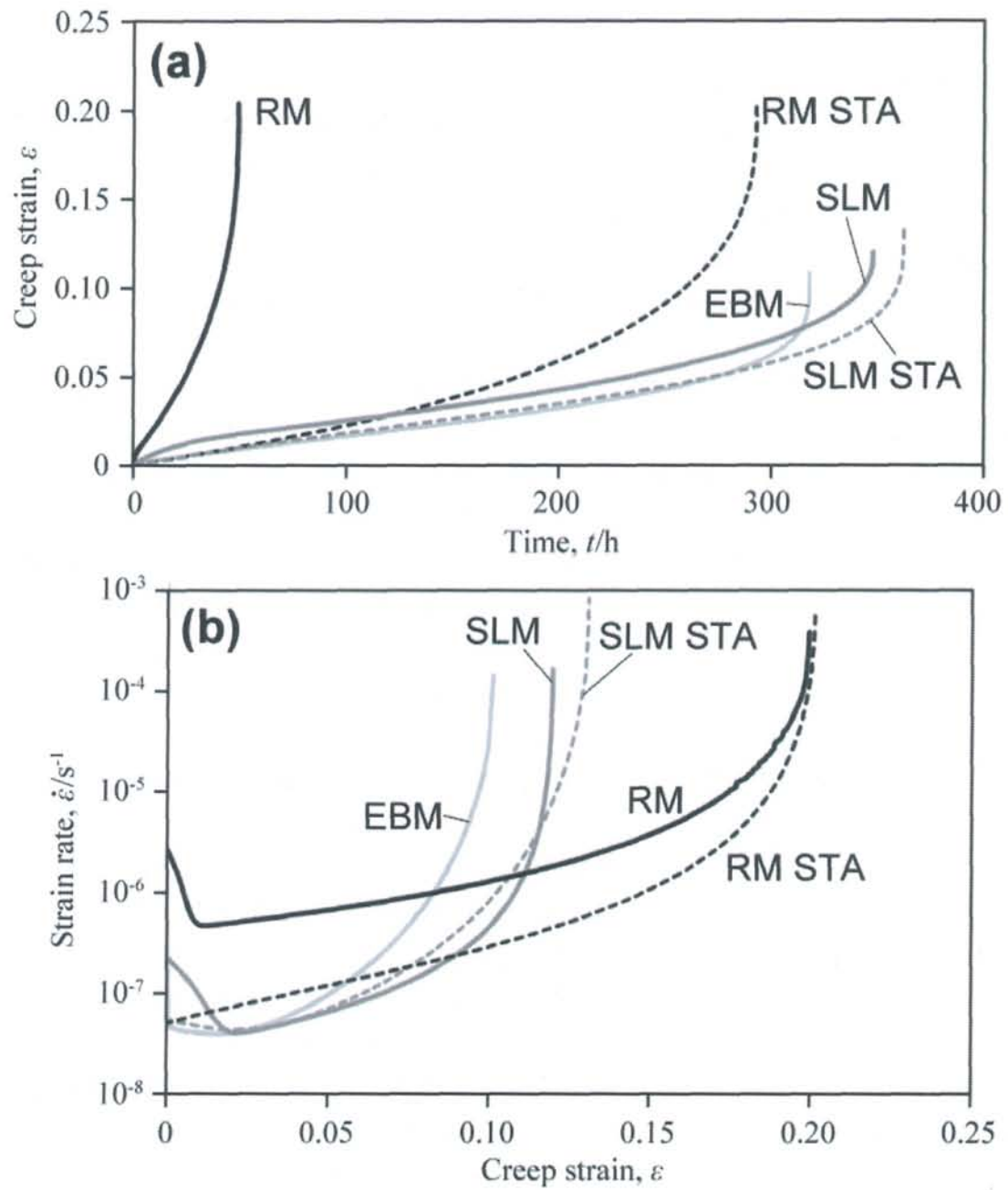


Fig 4.22 (a) Creep strain-time curves and (b) Strain rate-Creep strain curves at 450°C – 400 MPa.

第5章 考察

5.1 SLM 試料の組織変化過程

第4章では、SLM 非焼鈍材試料、SLM 積層まま材、SLM STAed 材の微視組織を反射電子組成像写真および EBSD 解析の結果から得た。Fig 3.3(a)に示した熱履歴に関連づけて、SLM 試料が組織を変化させたその過程について考察をする。

Fig 5.1(a)は SLM プロセスの途中、紙面の垂直方向に走査するレーザービームが照射され熔融池 (molten pool) が形成されている状態を模式的に表した図である。レーザー光の電界により金属表面の自由電子が振動し、格子振動が引き起こされることでレーザー照射領域では金属表面の温度が上昇する[36]。Ti-6Al-4V の融点は $T_m \sim 1650^\circ\text{C}$ [53]であり、熔融池は固相温度以上に加熱された領域である。照射エネルギーは、Ar 雰囲気や熔融池周囲へ散逸し温度を上昇させる。そのため熔融池の周囲では Fig 5.1(a)に示すような温度勾配が生じている。 $T > 750^\circ\text{C}$ で β 相体積率は上昇し始め、 β -transus である $T_\beta = 995^\circ\text{C}$ で β 相体積率は 100%に達する。既にレーザー走査によって熔融・凝固された層で存在していた旧 β 粒は T_β 等温線内部で β 粒となり、熔融池が底から凝固し始めるにつれて熔融池内部へ粒成長をしていく (Fig 5.1(b))。 β 粒は柱状となり、長手方向は概ね積層方向に沿ったものとなる。

ベースプレートは $T = 90^\circ\text{C}$ に常に保持されているが、熔融池の温度と比べると大きな温度差が存在する。また、熔融池は周囲で熔融金属 (weld metal) に密に接しているため、周囲 (Ar 雰囲気および熔融金属) への熱の移動によって熔融池領域は速やかに冷却される。熔融池領域の温度がマルテンサイト変態開始点 $M_s \sim 830^\circ\text{C}$ [54]を下回ると、急冷を受けたことにより $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態が生じ、Fig 5.1(c)のような組織となる。粉末床表層の第 n 層のレーザー走査が終了した後、その上に第 $n+1$ 層の金属粉末が敷かれ、レーザー走査が行われる。第 $n+1$ 層のプロセスにおいても n 層は熔融と急速凝固を経験し、Fig 5.1(c)と同様の組織が再び形成される。第 $n+2$ 層、第 $n+3$ 層以降も同様であるが、第 $n+m$ 層 (m は自然数) のプロセスにおいて第 $n+m$ 層の熔融池からの熱の移動によって加熱される第 n 層の熔融池領域の最高温度が $T = 750^\circ\text{C}$ (β 相体積率が室温と同程度) を下回った場合、焼鈍処理温度に近い温度を経験することで第 n 層の熔融池領域は $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 分解がわずかに生じ始める。第 $n+m+1$ 層以降も同様であり、これは第 n 層熔融池領域の最高温度が十分小さくなるまでマルテンサイトの分解が起こる。すなわち組織の SLM 未焼鈍材組織の最終状態はわずかな量の針状の初折 α 相と、大部分を占める α' 相から構成される組織となり (Fig 5.1(c))、これは実験結果の Fig 4.1 および Fig 4.6 に対応している。

この SLM 未焼鈍材に $650^\circ\text{C}-3\text{ h}$ (空冷) の積層後熱処理を施すと、非平衡相

である α' マルテンサイトは $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 分解し、結晶方位に応じた長手方向を持つ針状 α 相と α/α 粒界に沿って分布した微細な β 相から成る組織となる (Fig 5.1(d)). 焼鈍時に拡散によって α 相から α/α 粒界へ追い出された V の濃化が β 相の形成をもたらした. このような微細な粒界 β 相は EBSD 解析時のステップサイズが $< 0.1 \mu\text{m}$ ではほとんど識別することができないが, ステップサイズを $0.05 \mu\text{m}$ のように極狭くすることで観察可能である (Fig 4.8).

すなわち, SLM as-built 材の最終組織は, ①旧 β 粒に関連した結晶方位を持つ α' バリエントが分解されて生じた針状 α 相 + α/α 粒界に極微細に分散した粒界 β 相から成る組織である.

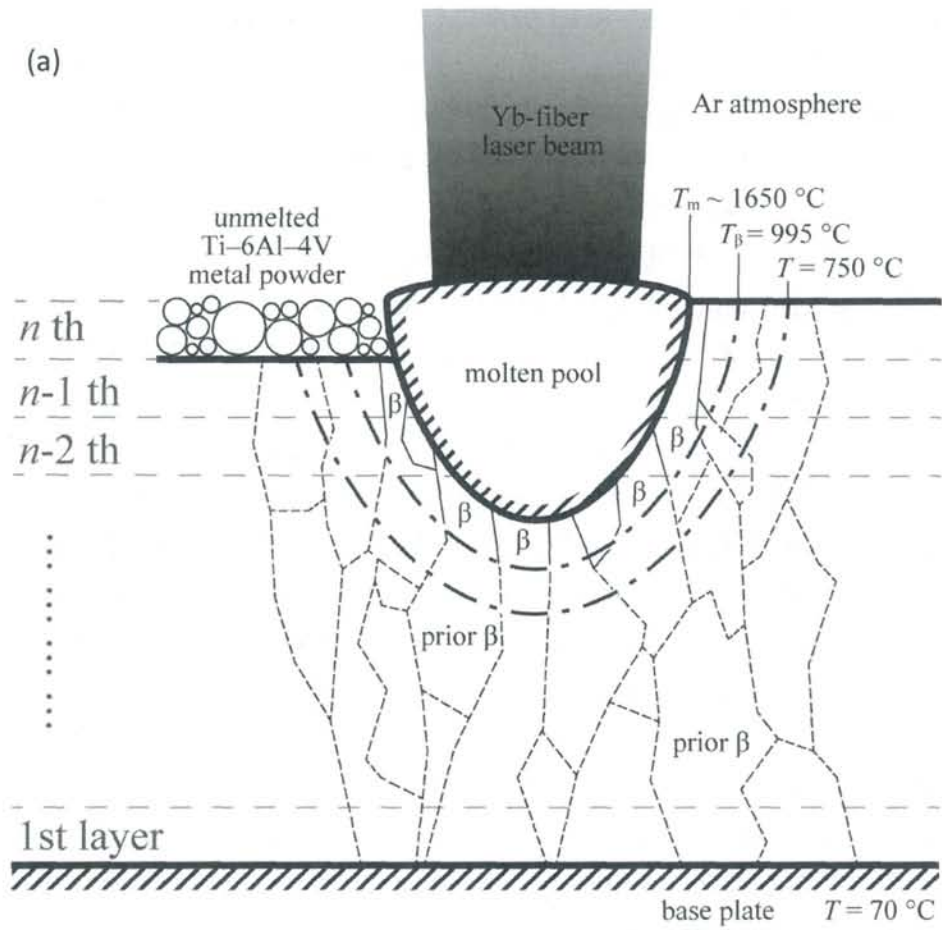
Fig 5.2(a)に模式図で示すような組織を有する SLM 積層まま材に STA 熱処理を施した時の組織変化を表したのが Fig 5.2(a)–(c)である. β -transus の直下で施される 954°C –2 h 溶体化処理の最中, β 相体積率は上昇し旧 β 粒は部分的に β 粒を形成する. このとき, β 粒の粒界三重点は第 2 相である α 相の優先的核生成サイトであり [51], 3 つの β 相と α 相との整合性が同時に良好となる条件で等軸的な α 相が生成される (Fig 5.2(b)). この α 相はそれぞれの α' バリエントの結晶方位のいずれかに属する必要はない. また β/β 粒界近傍では, 粒界アロトリオモルフ (GBMA) 様の α 相が形成される. GBMA- α は結晶方位に関係した成長方向と β 粒界とが成す角の大小によって, 生成の仕方が異なる. 成長方向と β 粒界とが概ね平行である場合, double-spherical-cap 形状の α 相が, 界面エネルギーに関する次の式を満たしながら核生成する [64].

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta_2} = \gamma_{\alpha\beta_1}$$

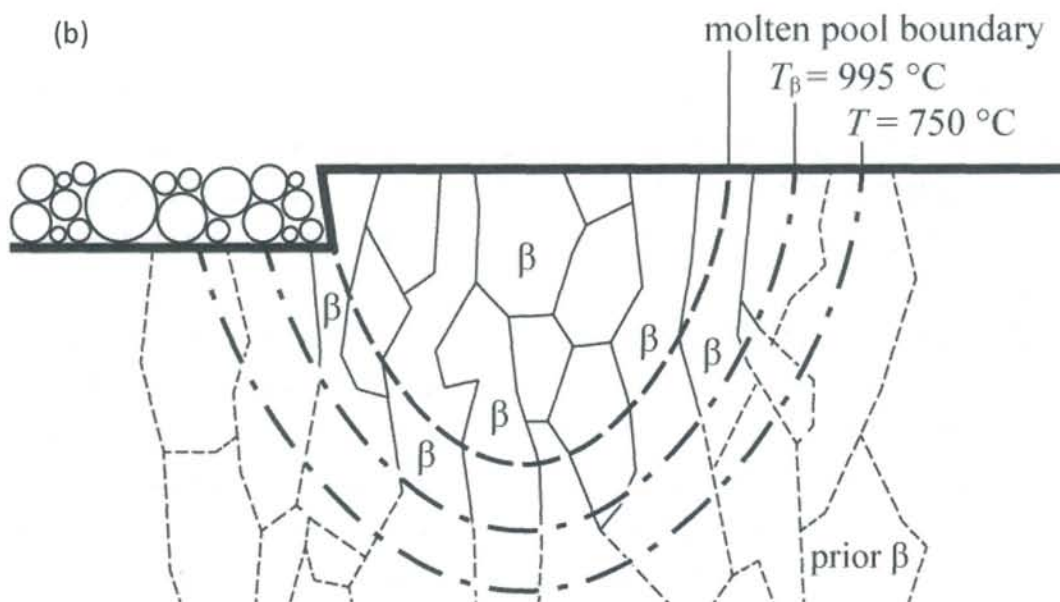
成長方向と β 粒界とが成す角に大きな差がある場合, β 粒界からは同じ結晶方位を持つ板状 α 相が多数同時に成長するが, 溶体化処理温度は β -transus 直下であるため, 高温で β 相に変態しなかった α 相粒によって板状 α 相の成長は妨げられる. β 粒界近傍で合体した板状 α 相の厚さが, 他の針状 α 相の厚さと比べて変わらない理由である.

溶体化処理後の急冷により $\beta \rightarrow \alpha' + \alpha$ 変態が生ずるが, β 粒界三重点の等軸 α 粒と GBMA- α は維持される. 時効処理により $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 分解が起こり, SLM STAed 材の最終組織は, ①旧 β 粒に関連した結晶方位を持つ α' バリエントが分解されて生じた針状 α 相 + α/α 粒界に極微細に分散した粒界 β 相, ②旧 β 粒界三重点において溶体化処理中に生じた等軸 α 相, ③ α 粒の成長方向と旧 β 粒とが成す角の大小に応じて生成の仕方が異なる GBMA- α の 3 種類から成る組織である (Fig 5.2(c)).

(a)



(b)



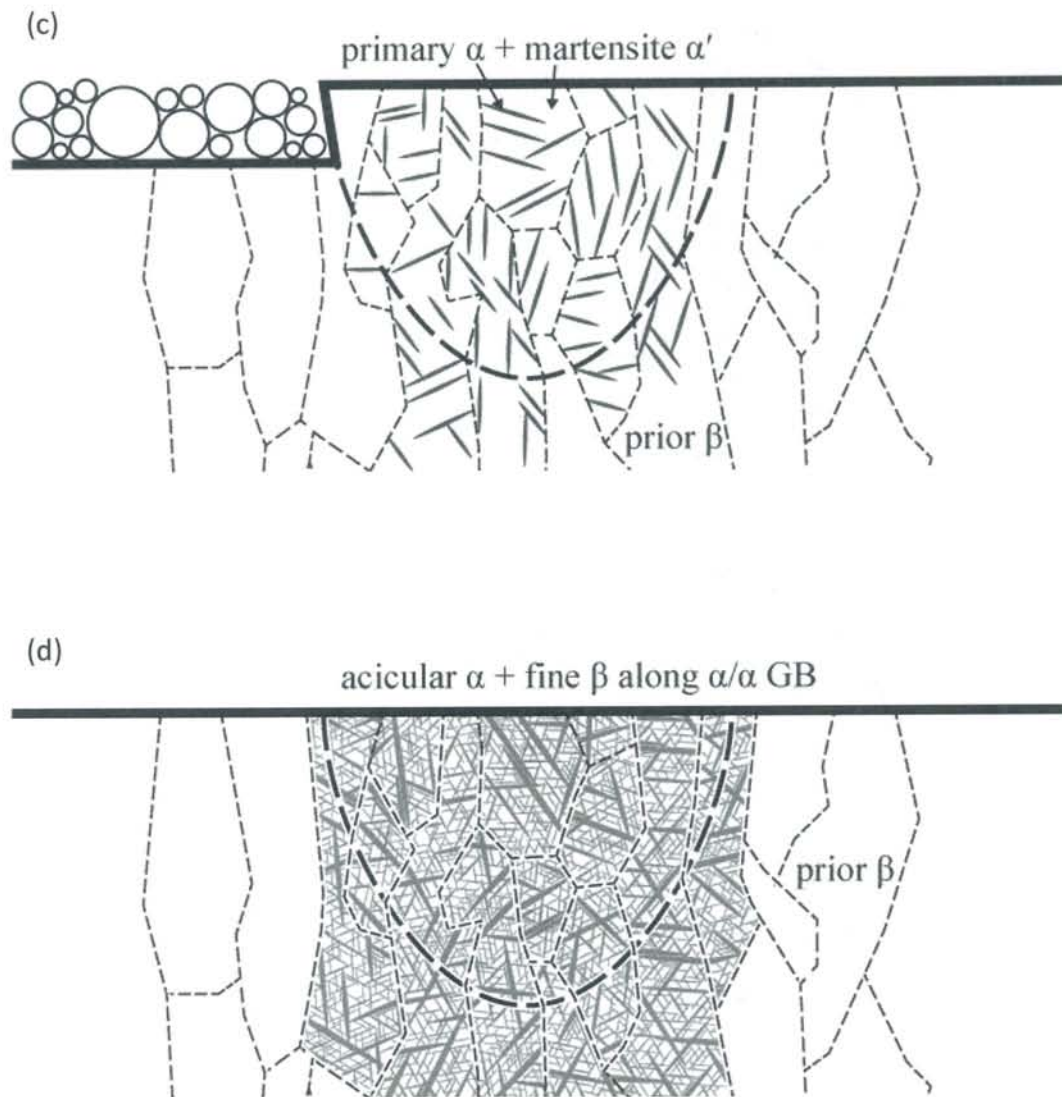


Fig 5.1 Microstructural transformation during SLM process.

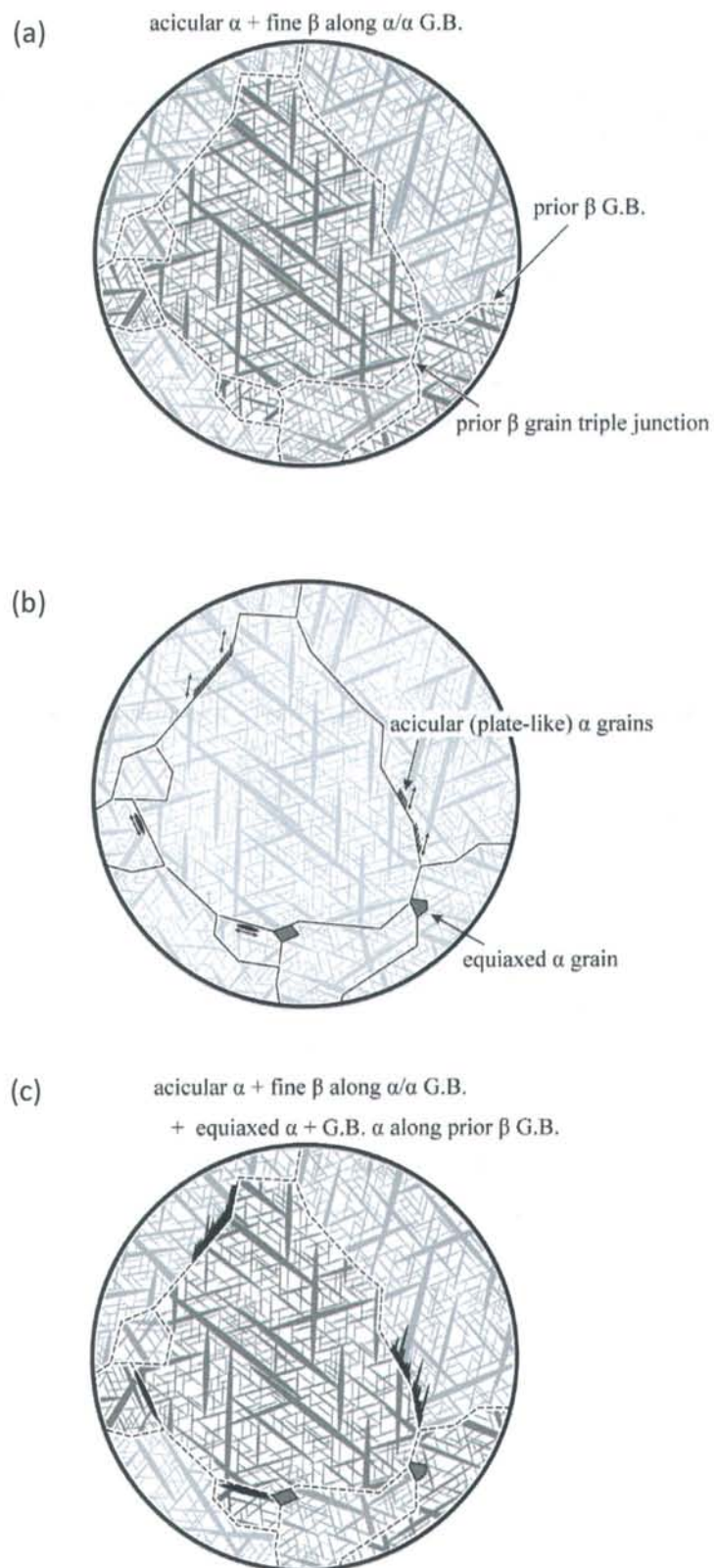


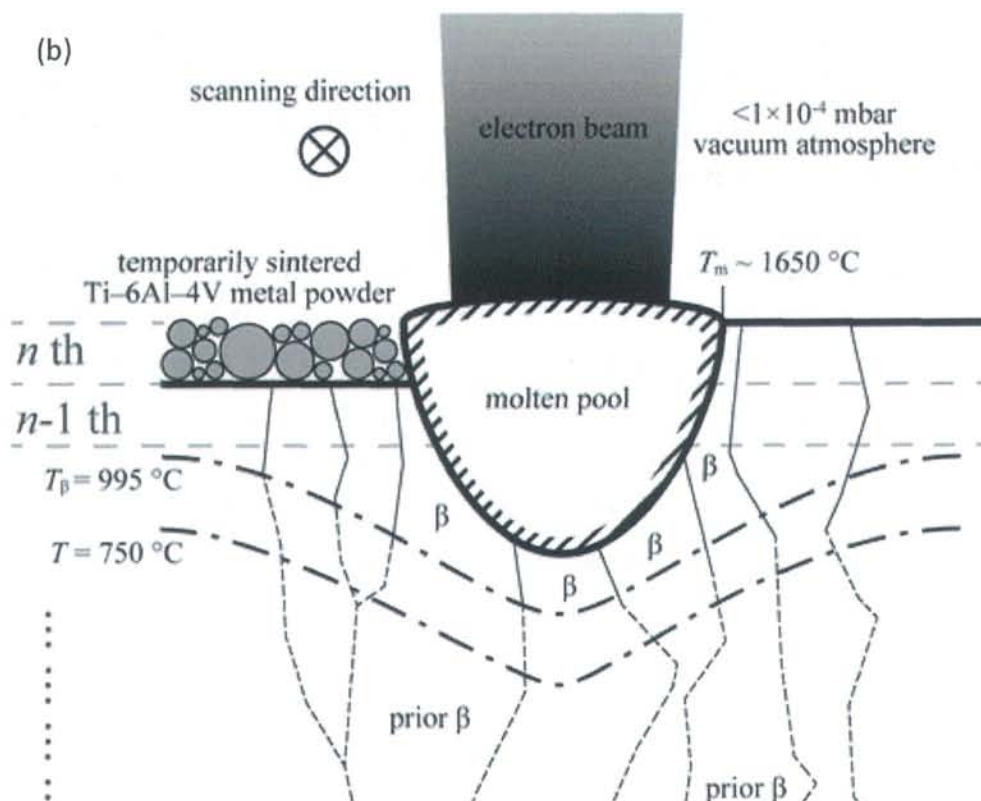
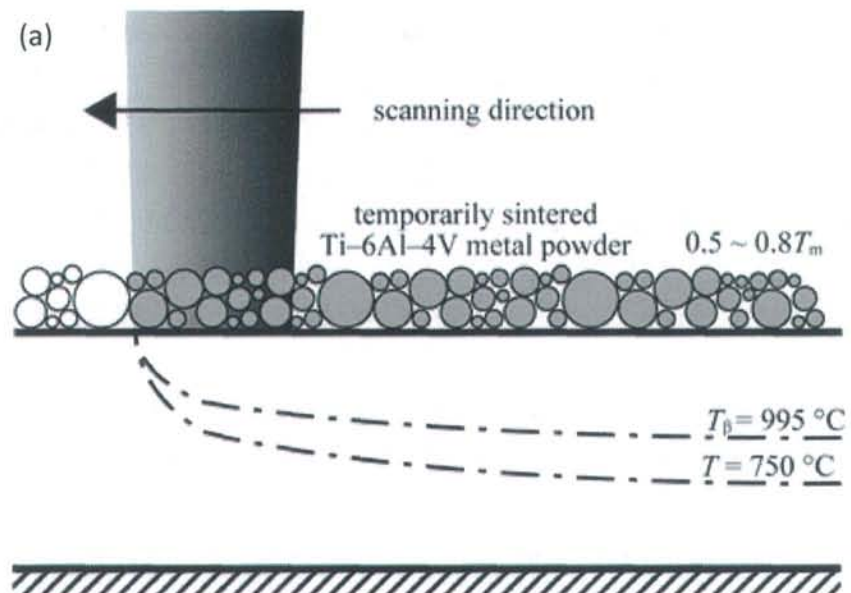
Fig 5.2 Microstructural transformation of SLM specimen during STA treatment.

5.2 EBM 試料の組織変化過程

Fig 5.3 に EBM プロセス中の組織変化過程を示す。紙面の垂直方向に走査する電子ビームが金属粉末に照射されると、金属中の電子と衝突することで運動エネルギーを失い、そのエネルギーが格子振動として熱エネルギーに変換されることで金属粉末は加熱され熔融池を形成する。ここで、第 n 層の走査プロセスが開始される前に試料表面は予備加熱を施されており (Fig 5.3(a)), $0.5 \sim 0.8T_m$ の温度域にまで予め加熱されている (T_m は材料の融点)。よって熔融池周囲の温度勾配は SLM プロセスに比べて緩やかなものとなり、等温線間隔はより広いものとなる (Fig 5.3(b))。

熔融池が底から凝固し始めると、SLM プロセスと同様に β 粒が熔融池の内部へ成長し柱状粒を形成するが、温度勾配が緩やかであること、粉末床全体が高温に加熱されていることから、 β 粒の成長はより安定的なものとなり、SLM プロセスにおけるものよりも粗大化する (Fig 5.3(c))。プロセスが真空中で行われること、温度勾配が緩やかであることから熔融池は除冷を受け、マルテンサイト変態を起こさない。あるいは、第 n 層熔融池領域で α' マルテンサイトが部分的に生じたとしても第 $n+m$ 層以降における高温保持のためほとんどが分解される。熔融池の除冷過程では β 粒界において α 相が核生成し、Burgers の結晶方位を満たしながら $\{110\}_\beta$ に成長し板状 α 相群を為し、第 $n+m$ 層以降の高温によりそれらは成長しこれが α -Widmanstätten 構造として識別される。また、SLM STAed 材と同様の機構により GBMA- α および β 粒界三重点における等軸 α 相が生成される (Fig 5.3(d))。

以上から、EBM as-built 材の最終組織は、①旧 β 粒に関連した結晶方位を持つ α' バリエントが分解されて生じた針状 α 相 + α/α 粒界に極微細に分散した粒界 β 相、②積層プロセス中の旧 β 粒界三重点において生じた等軸 α 相、③積層方向に概ね平行な旧 β 粒界の片側ないし両側に、 $\{110\}_\beta$ に沿って $(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$ と $[1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ の Burgers の結晶方位関係を保ちながら成長した α -Widmanstätten 構造、④ α 粒の成長方向と旧 β 粒とが成す角の大小に応じて生成の仕方が異なる GBMA- α の 4 種類から成る組織である。



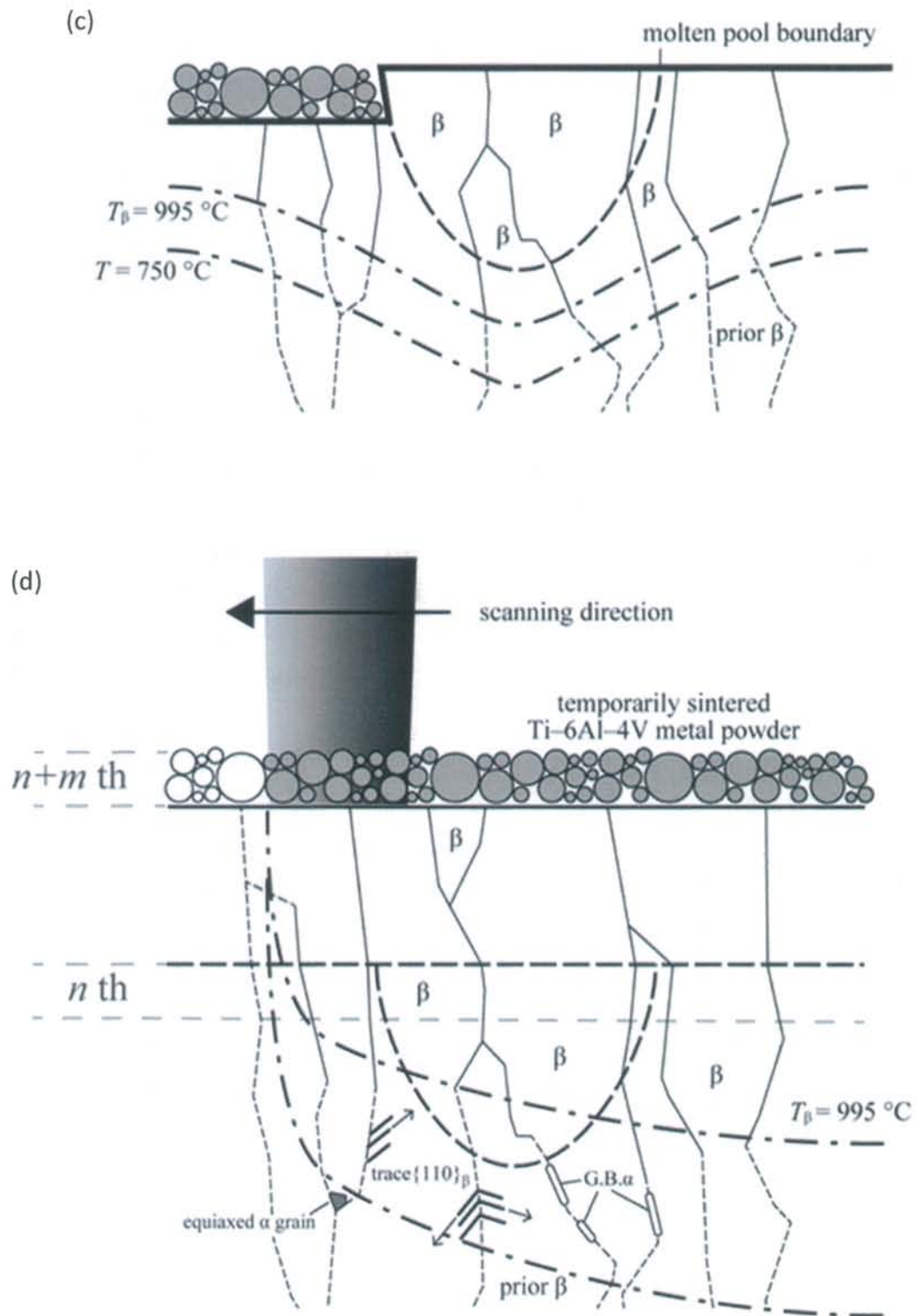


Fig 5.3 Microstructural transformation during EBM process.

5.3 強度特性の異方性

Table 4.1 に示したように、本研究では室温においては強度および延性とも Ti-6Al-4V 積層材では異方性は観られなかった。Ti-6Al-4V 積層材において、室温での強度特性において異方性が観られなかった理由について考察する。Ni 基超合金である IN718 積層材の高温引張延性は、積層方向に垂直な方位で著しく低いことが知られている[55]。これは、IN718 ではデンドライトが積層方向に平行に成長し、柱状晶組織を形成し、高温においてデンドライト間領域に沿って破壊が生じるためである[55]。Ni 基超合金では、凝固時にマイクロ偏析が生じデンドライト組織を形成する。それに対し、Ti-6Al-4V 合金では、デンドライト組織は観察されなかった。すなわち、Ti-6Al-4V 合金では、凝固偏析が起こりにくいことがまず考えられる。また、積層方向に沿って成長した旧 β 粒の柱状組織が観察されたが (Fig. 4.9(b) for SLM, Fig 4.10 and Fig 4.12 for EBM), 積層中ないしは積層後の冷却過程で $\beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ 変態が起こり、100 μm 前後の幅と数百 μm の長さを持つ柱状晶 β 粒の粒内で、その結晶方位に応じ配向する幅 1 μm 長さ 10 μm 前後の針状 α' 相が形成された。チタン合金には 12 つのマルテンサイトバリエーションが存在し[19], それらの結晶方位を持つ針状 α' 相粒がランダムかつ均一に形成されたため、焼鈍後の SLM 積層まま材は強度および機械的特性において等方的となったと考えられる。

一方、450 $^{\circ}\text{C}$ 引張試験結果は、0 $^{\circ}$ 材が 90 $^{\circ}$ 材より優れた延性を示すという、室温には見られなかった異方性を示した。Fig 4.16 に示すように針状 α 相の異方性はその粒径においては見られない。積層材における組織的な異方性は、SLM, EBM とともに、積層方向に平行に成長した旧 β 粒と、旧 β 粒界に沿って生じる α -Widmanstätten や GBMA- α について確認されるのみである。室温において機械的特性に影響を及ぼさなかったこれらの構造が、高温においては影響を及ぼした可能性がある。このような柱状の旧 β 粒を持つ $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金の組織は、Fig 5.4(a) に示すような直接金属堆積法 (direct metal deposition; DMD) 装置で積層した Ti-6Al-4V について Eriksen が報告[56]しているが (Fig 5.4(b)), 従来の製造法では見られなかったものである。

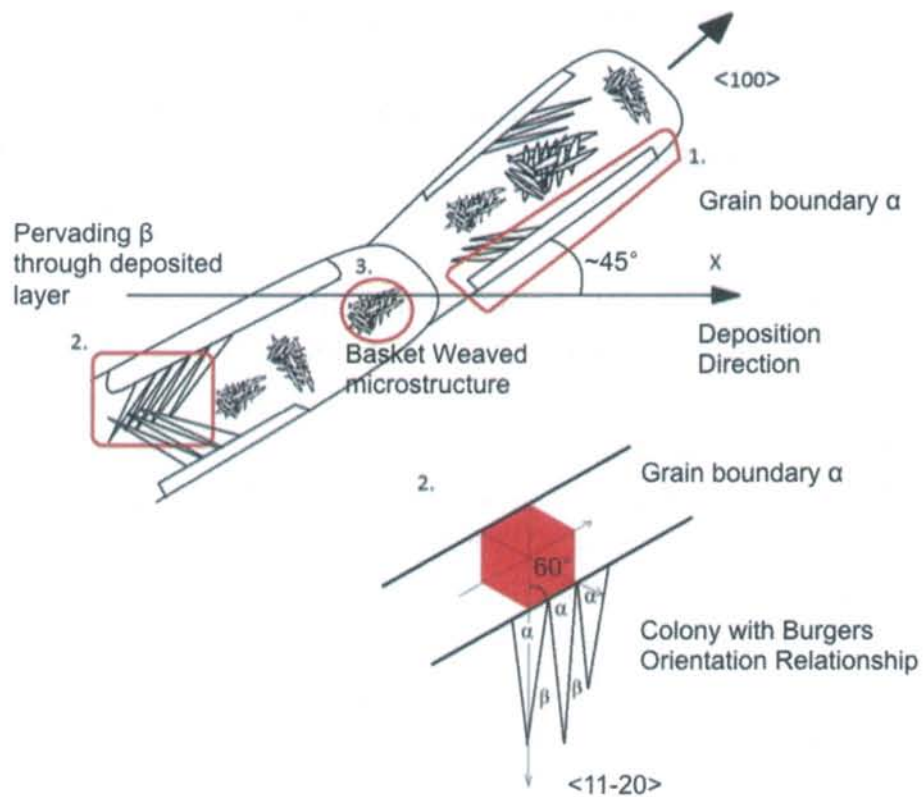
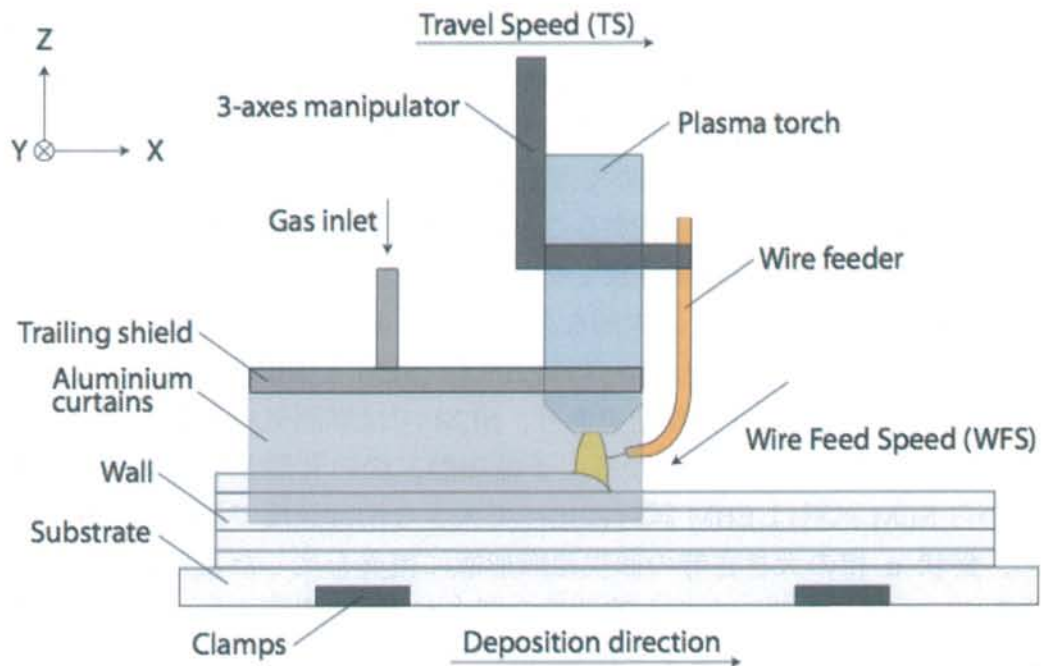


Fig 5.5 (a) A sketch of the different parts in a DMD set-up. (b) An illustration of the different types of microstructures observed in DMD-material.[56]

5.4 SLM 試料と EBM 試料の組織の比較

SLM 積層まま材と EBM 積層まま材との間で微視組織の違いが生じた原因として、積層プロセス中の冷却速度の違いが考えられる。機械部品を用いず電磁気的に電子ビームを制御する EBM の走査速度はガルバノミラーを用いてレーザーを走査させる SLM に比べて極めて走査速度が高速であるため、粉末床全体を $0.5 \sim 0.8T_m$ の温度域まで予備加熱することが可能である (T_m は材料の融点)。この予備加熱は本来、粉末を仮焼結させてチャージアップ（負電荷の蓄積）を防ぐために行われるものであるが、副次的な効果として温度勾配の緩和による熱応力の低減を積層試料にもたらす[57]。これに加え、SLM と EBM ではプロセス中の雰囲気それぞれアルゴンと真空であり、SLM では雰囲気中へ熱が逃げるため冷却速度は真空に比べて大きくなる。予備加熱工程の有無と雰囲気の違いという 2 点から SLM 試料は EBM 試料に比べて大きな冷却速度で熔融池が冷却されるため、針状 α 相の大きさ等の微視組織形態に差異を生じたと考えられる。また、電子ビームはレーザーよりも溶け込み深さが深く、表面のレイヤーが熔融される際には直下のレイヤーもまた加熱され、それが積層プロセス中で幾度となく繰り返されるため、溶け込み深さ (Fig 4.10 and Fig 4.12, 旧 β 粒に沿った柱状組織) に影響を及ぼしたと考えられる。

SLM プロセス後に $650^\circ\text{C}/3\text{ h}$ (空冷) の焼鈍熱処理が施された積層まま材の微視組織 (Fig. 4.2, Fig. 4.7) は、 α' マルテンサイトから変態した微細な針状 α 粒から構成されているという点で、Vrancken ら[58]が報告した $780^\circ\text{C}/2\text{ h}$ (炉冷) 熱処理材の微視組織 (Fig 5.6) と、よく似た特徴を示している。両者の熱処理温度はいずれも β -transus より十分小さく、熱処理中における β 相体積率の増加が同様に小さかったためである。

IN718[59]や SUS316L[60, 61], Ti-24Nb-4Zr-8Sn[62]など各種積層材において存在が認められる熔融池境界 (molten pool boundaries; MPBs) は、本研究で用いた SLM 積層まま材と EBM 積層まま材では観察されなかった。Vrancken らは Ti-6Al-4V SLM 積層材では MPBs の存在を報告していないが[58], 10 vol.% Mo を添加した Ti-6Al-4V + 10Mo SLM 積層材中の明瞭な MPBs を報告している (Fig 5.7) [63]。本研究で用いた SLM 積層まま材と EBM 積層まま材についても、積層中には熔融池が存在していたが、Ti-6Al-4V が凝固中に偏析を起こさなかったこと、また、熔融池の下層に存在していた旧 β 粒が MPBs を越えて積層方向に沿って柱状に成長していったため、積層まま材において MPBs が観察されなかったと考えられる。

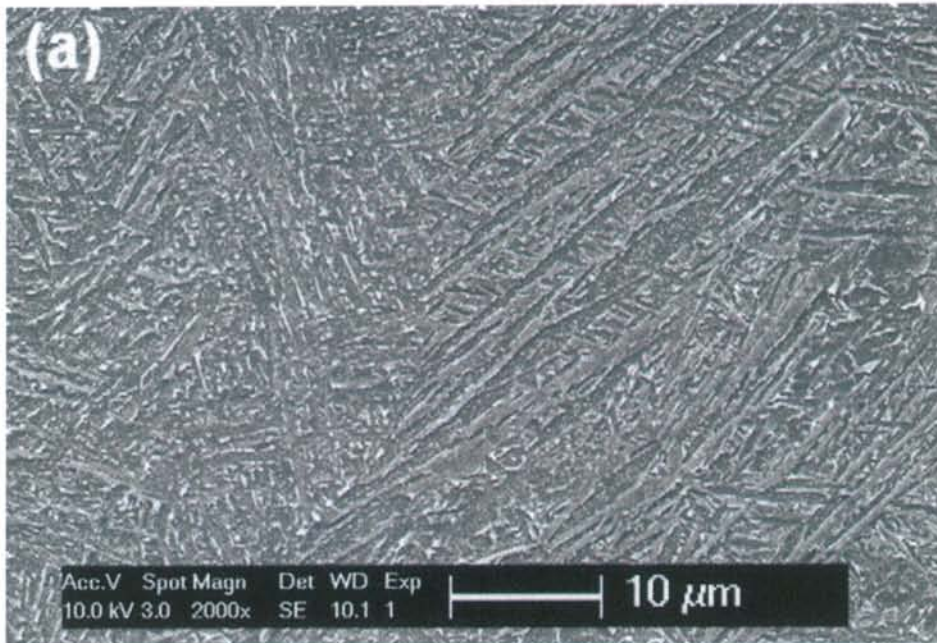


Fig 5.6 Microstructure of Ti6Al4V produced by SLM after heat treating at different temperatures for 2 h, followed by FC. 780 °C below the β transus. Lighter zones are β phase, the dark phase is the α phase. [58]

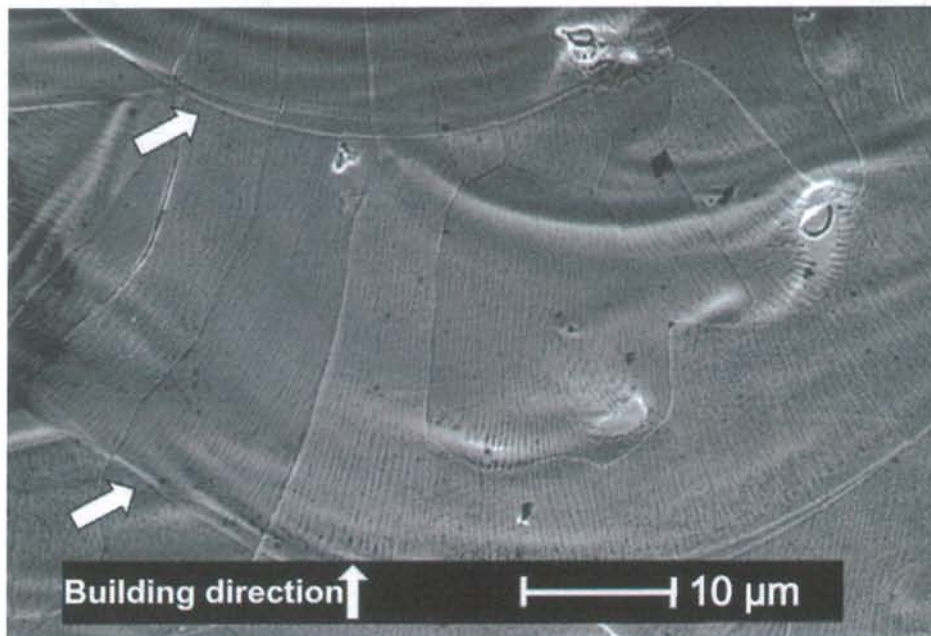


Fig 5.7 Side view of Ti-6Al-4V + 10Mo produced by SLM, taken with SE contrast in SEM. The arrows indicate locations where grains grew across the melt pool boundary. The two distinct white spots in the upper right corner are Mo particles and Mo-enriched zones around the particles. [63]

5.5 積層造形材と RM 材の強度

圧延焼鈍材の Phase Map (Fig 4.14(b)) を見ると等軸 α 相の間に粒界 β が析出する典型的な $\alpha+\beta$ 型 Ti 合金組織であることが分かる。圧延に続けて β -transus 以下の焼鈍温度で保持された試料は炉冷されることで、針状組織を生成することなく等軸および粒界 β 組織となった。一方、SLM 積層まま材と EBM 積層まま材の両方において β 相の形成は限定的で、針状 α 相粒界に極微細に存在しているのみであり、EBSD 解析から得られた β 相体積率はそれぞれ 0.2%, 0.1%であった。Ti-6Al-4V のような $\alpha+\beta$ 合金の強度は、凝固後の冷却するときの冷却速度に大きく影響される。積層中ないし積層後の急冷（焼入れ）によって $\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$ 変態が生じ、その後施された残留応力除去のための焼鈍処理（650 °C/3 h（空冷））によっても α' から分解した β 相は α/α 粒界にのみ形成したため、EBSD 解析結果から算出された β 相体積率が低い組織になったと考えられる。室温引張特性 (Fig 4.18, Table 4.1) やクリープ特性 (Fig. 4.22) で見られた、RM と SLM 積層まま材との機械的特性の差は上述の組織の差に起因すると考えられる。Ti-6Al-4V に限らず多くの金属材料について SLM プロセス中のレーザー照射後の急冷による結晶粒微細化とそれに伴う強度の増大と延性の低下が報告されている[55, 58]。これは、圧延焼鈍材において見られるような粒界 β 相が SLM 積層まま材ではほとんど存在せず、針状 α 相の間の粒界にわずかに極微細分散していたためである。すなわち、BCC 構造を有し変形能に富む β 相の存在が圧延焼鈍材の高延性をもたらしたが、ごく少量の β 相しか存在しない SLM 積層まま材ではミクロ変形に影響を及ぼさず、延性が低下した。今後、積層造形については、強度と延性のバランスのとれた熱処理と β 相安定化元素の添加[63]の検討が必要とされる。

第6章 結言

選択的レーザー溶融法 (SLM) と電子ビーム溶融法 (EBM) の2種類の金属積層法により作製した Ti-6Al-4V について、微視組織・機械的特性に及ぼす影響について調査し、以下の知見を得た。

1. Ti-6Al-4V 金属積層造形材の微視組織観察の結果、SLM 積層まま材では、積層方向に概ね平行に成長した旧 β 粒中で、積層プロセス後の急冷で生じた α' マルテンサイト相が焼鈍処理によって分解されて生成した針状 α 相と α/α 粒界に極微細に分布して存在する β 相から成る組織が見られた。
2. SLM STA 材では旧 β 粒界上で粒界アロトリオモルフ α 相および旧 β 粒界三重点における等軸 α 相の形成が見られた。これらは溶体化中の高温により旧 β 粒界上に核生成・成長し、その後の急冷および時効処理の間も維持されたものである。
3. EBM 積層まま材では SLM 積層まま材で見られた組織に加えて、 α -Widmanstätten 組織と粒界アロトリオモルフ α 相および旧 β 粒界三重点における等軸 α 相が観察された。また旧 β 粒は SLM よりも粗大化していた。SLM と EBM の間の微視組織の差異は、雰囲気の違いと予備加熱工程の有無による冷却速度の大小、溶けこみ深さに原因があると考えられる。
4. SLM 積層まま材の機械的強度は、RM STA 材の機械的強度に匹敵するが、等軸 α 粒組織ではないことと、変形能に富む β 相粒が α/α 粒界に極微細に析出してミクロ変形に影響を及ぼさないため低延性を示した。
5. RM とは対照的に、SLM 積層まま材に対する STA 熱処理は 450 °C/400 MPa のクリープ試験結果において大きな影響を及ぼさなかった。

参考文献

- [1] F.W. Clarke and H.S. Washington: The composition of the Earth's crust, Professional Paper **127** (1924).
- [2] F. Cardarelli: *Materials Handbook A Concise Desktop Reference*, (Springer Science & Business Media, Berlin, 2008).
- [3] (公財) 航空機国際共同開発促進基金 技術資料: 旅客機用エンジンの技術革新～経済性・環境適合性・安全性の向上への取り組み～, (2015).
- [4] 『日本経済新聞』2015年7月8日朝刊 20 ページ.
- [5] 『日本経済新聞』2016年7月30日朝刊 15 ページ.
- [6] “LEAP Engines – CFM International Jet Engines CFM International”, CFM International.
<https://www.cfmaeroengines.com/engines/leap/> (accessed 2017-01-15).
- [7] “RAF jets fly with 3D printed parts - BBC News”, BBC News.
<http://www.bbc.com/news/uk-25613828> (accessed 2017-01-15).
- [8] “GLOBAL AEROSPACE 3D PRINTING MARKET 2016-2020”, (TechNavio (Infiniti Research Ltd.), London, 2016).
- [9] X. Zhao, S. Li, M. Zhang, Y. Liu, T.B. Sercombe, S. Wang, Y. Hao, R. Yang and L.E. Murr: *Mater. Design* **95** (2016) pp. 21–31.
- [10] S. Leuders, M. Thöne, A. Riemer, T. Niendorf, T. Tröster, H.A. Richard and H.J. Maier: *Int. J. Fatigue* **48** (2013) pp. 300–307.
- [11] E. Sallica-Leva, A.L. Jardini and J.B. Fogagnolo: *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **26** (2013) pp.98–108.
- [12] N. Hrabe and T. Quinn: *Mater. Sci. Eng. A* **573** (2013) pp. 264–270.
- [13] N. Hrabe and T. Quinn: *Mater. Sci. Eng. A* **573** (2013) pp. 271–277.
- [14] M.L Griffith, M.E Schlienger, L.D Harwell, M.S Oliver, M.D Baldwin, M.T Ensz, M Essien, J Brooks, C.V Robino, J.E Smugeresky, W.H Hofmeister, M.J Wert and D.V Nelson: *Mater. Design* **20** (1999) pp. 107–113.
- [15] 伊牟田守: 航空機用構造材料の技術研究開発動向, 素形材 **51** 11 (2010) pp. 2–7.
- [16] 新野俊樹: 金属の付加製造技術の最新動向と期待, 型技術 **29** 2 (2014) pp. 18–23.
- [17] ASM International : *Materials and Coatings for Medical Devices: Cardiovascular*, (ASM International, Materials Park, OH, 2009).
- [18] N. Schmitz-Pranghe, P. Duennner: *Z. Metallkd.* **59** (1968) pp. 377–382.

- [19] G. Lütjering and J.C. Williams: *Titanium Second Edition*, (Springer Science & Business Media, Berlin, 2008).
- [20] *Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals Ninth Edition*, Metals Handbook Vol.3, (ASM Handbook Committee, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1980)
- [21] Y.A. Bagariaskii, G.I. Nosova and T.V. Tagunova: Sov. Phys. Dokl. **3** (1959) pp. 1014–1018.
- [22] J.M. Silcock: Acta Metall. **6** (1958) pp. 481–493.
- [23] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, OH, 1992).
- [24] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay: *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, (Elsevier Science, Amsterdam, 2007).
- [25] S.L. Semiatin, S.L. Knisley, P. N. Fagin, D R. Barker and F. Zhang: Metall. Mater. Trans. **A 34** (2003) pp. 2377–2386.
- [26] M.J. Donachie: *Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition*, (ASM International, Materials Park, OH, 2000).
- [27] L.M. Gammon, R.D. Briggs, J.M. Packard, K.W. Batson, R. Boyer and C.W. Domby: ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures (2004) pp. 899–917.
- [28] 日本規格協会 : 高性能結晶制御合金技術ハンドブック, (平文社, 東京都豊島区, 1991)
- [29] L. Zeng and T.R. Bieler: Mater. Sci. Eng. **A 392** (2005) pp. 403–414.
- [30] M. B. Mathisen : MS Thesis, Norwegian University of Science and Technology (2012).
- [31] 中嶋英雄, 小岩昌宏 : チタンにおける拡散, 日本金属学会会報 **30** 6 (1991) pp. 526–535.
- [32] Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Met. Mater. **77** 9 (2013) pp. 368–374.
- [33] H. Matsumoto, K. Kodaira and A. Chiba: J. Japan Inst. Met. Mater. **72** 12 (2008) pp. 989–996.
- [34] H. Matsumoto and A. Chiba: J. Japan Soc. Tech. Plasticity **53** 621 (2012) pp. 900–905.
- [35] Y. T. Lee, M. Peters and G. Welsch: Metall. Mater. Trans. **A 22** (1991) pp. 709–714.
- [36] M. Tsukamoto: Kogaku (J. Optical Soc. Japan) **36** 8 (2007) pp. 447–453.
- [37] H. Irie: Pressure engineering (J. Japan High Press. Inst.) **36** 5 (1998) pp. 327–335.
- [38] T. Hino, M. Takahashi and A. Chiba: Collected Abstracts of the 2015 Spring Meeting of Japan Welding Society (2015) pp. 100–101.

- [39] T. Ishikawa, D. Ochi, H. Harada, T. Kobayashi, T. Yokokawa and M. Yuyama: Collected Abstracts of the 44th Regular Meeting of Gas Turbine Society of Japan (2016) pp. 187–190.
- [40] M. Koike and T. Okabe: J. JPN. Soc. Dental Mater. Devices **29** (2010) pp. 61–67.
- [41] EOS GmbH's catalog.
- [42] Arcam AB's catalog.
- [43] K. Shimizu: J. Surf. Finis. Soc. Japan **66** 12 (2015) pp. 568–572.
- [44] 日本電子株式会社: SEM 走査電子顕微鏡 A～Z SEM を使うための基礎知識 (2007)
- [45] L. Badea, M. Sueand, J. Ruau and B. Viguier: U.P.B. Sci. Bull. **B 76** 1 (2004) pp. 185–196.
- [46] M.J.R. Barboza, E.A.C. Perez, M.M. Medeiros, D.A.P. Reis, M.C.A. Nono, F. Piorino Neto and C.R.M. Silva: Mater. Sci. Eng. **A 428** (2006) pp. 319–326.
- [47] M.J.R Barboza, C.M. Neto and C.R.M Silva: Mater. Sci. Eng. **A 369** (2004) pp. 201–209.
- [48] T. Deguchi and H. Morita: Reports of Saitama Industrial Technology Center **3** (2004) pp. 161–165.
- [49] X. Zhao, S. Li, M. Zhang, Y. Liu, T.B. Sercombe, S. Wang, Y. Hao, R. Yang, L.E. Murr: Mater. Design **95** (2016) pp. 21–31.
- [50] F.X. Gil Mur, D. Rodríguez, J.A. Planell: J. Alloy. Compd. **234** (1996) pp. 287–289.
- [51] R. Pederson: Licentiate Thesis, Luleå University of Technology (2002)
- [52] H. Fujiwara and K. Ameyama: J. Japan Inst. Met. Mater. **63** 2 (1999) pp. 187–195.
- [53] 上瀧洋明, (社)日本チタン協会: チタンの溶接技術 (日刊工業新聞社, 東京都中央区, 2000)
- [54] R. Reda, A.-H. Hussein, A. Nofal and E.-S.M. El-banna, Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev. **5** 1 (2015) pp. 83–104.
- [55] K.Kakehi: Mechanical Engineering, Nikkan Kogyo Shimbun **64** (2016) pp. 76–82.
- [56] L. Eriksen : MS Thesis, Norwegian University of Science and Technology (2013).
- [57] A. Chiba: J. Smart Process. **3** (2014) pp. 76–82.
- [58] B. Vrancken, L. Thijs, J. Kruth, J.V. Humbeeck: J. Alloy Compd. **541** (2012) pp. 177–185.
- [59] Y. Kuo, K. Kakehi: Proc. Int. Gas Turbine Cong. (The IGTC, 2015) pp. 1031–1034.
- [60] W. Shifeng, L. Shuai, W. Qingsong, C. Yan, Z. Sheng, S. Yusheng: J. Mater. Proc. Tech. **214** (2014) pp. 2660–2667.

- [61] J.-P. Kruth, M. Badrossamay, E. Yasa, J. Deckers, L. Thijs, J.V. Humbeeck: Proc. 16th Int. Symp. on Electromachining (The ISEM, 2010)
- [62] L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao, T.B. Sercombe: Scr. Mater. **65** (2011) 21-24 pp. 21–24.
- [63] B. Vrancken, L. Thijs, J. Kruth, J.V. Humbeeck: Acta Materialia 68 (2014) pp. 150–158.
- [64] V. Venkatesh et al., Proc. 13th World Conf. Titanium, (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2016)

Appendix I 積層造形試料の X 線回折装置による応力解析結果

I.1. 原理と装置

X 線を用いた材料の応力測定には, $\sin^2\psi$ 法が広く用いられている[A.1]. X 線は材料表面の結晶面で回折し, 結晶面間隔 d と回折角 θ の間には, 次の Bragg の法則が成り立っている.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. A-1})$$

ここで n は自然数, λ は X 線の波長を示している. 上式より d の変化に伴い θ も変化することが明らかであるが, この時, 回折角 2θ と応力 σ との間には次式が成立する.

$$\sigma = K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (\text{Eq. A-2})$$

ここで K は体積弾性率, ψ は試料面法線と結晶面法線とのなす角度を示している (Fig. A-1). ψ 角を変えながら試料に X 線を照射して回折線強度分布を測定すると, 各 ψ 角における回折角 2θ が得られる. それを $2\theta - \sin^2\psi$ 線図としてプロットすると Fig. A-2 のような図となり, プロットした点の近似直線の傾きに体積弾性率 K を乗じた値が, 応力 σ となる.

これに対して, 単一の入射角によって得られた回折環を解析して応力を測定する方法が平らによって提案されていて, 今日では $\cos \alpha$ 法と呼ばれている[A.2]. $\sin^2\psi$ 法と $\cos \alpha$ 法は用いる回折ベクトル (diffraction vector) の記述法が異なるだけで同じ基礎方程式に基づいており, 数学的には等価である[A.3]が, より少ない X 線照射回数で三軸応力を測定できること, 単一の入射角で測定をするため, 回転機構による測定誤差を受けないことから, より高い精度が得られるとされている. なお両測定法は, 試料が等方弾性的な多結晶材料で構成されていて, 結晶粒スケールの応力やひずみが無視できることを前提としている.

$\cos \alpha$ 法は, 回折環の中心角 α とひずみ ε_α との間に成り立つ次の基礎方程式を利用した解析方法である.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha = & \frac{\sigma_x}{E} [n_1^2 - \nu(n_2^2 + n_3^2)] + \frac{\sigma_y}{E} [n_2^2 - \nu(n_3^2 + n_1^2)] \\ & + \frac{2(1+\nu)\tau_{xy}}{E} n_1 n_2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. A-3})$$

ここで E はヤング率, ν はポアソン比, $n_1 \sim n_3$ は試料座標系に対する ε_α の方向余弦を示している. この式を利用することで, 次のように応力を決定することができる.

$$\begin{aligned}\sigma_x &= -\frac{E}{1+\nu} \frac{1}{\sin 2\eta} \frac{1}{\sin 2\psi_0} \left(\frac{\partial a_1}{\partial \cos \alpha} \right) \\ \tau_{xy} &= \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{1}{\sin 2\eta} \frac{1}{\sin \psi_0} \left(\frac{\partial a_2}{\partial \cos \alpha} \right)\end{aligned}\quad (\text{Eq. A-4})$$

ここで η は θ の補角 ($= \pi/2 - \theta$)、 ψ_0 は試験片面法線と入射ビームの成す角を示している (Fig. A-3)。また、 a_1 と a_2 は次のように定義された値である。

$$\begin{aligned}a_1 &\equiv \frac{1}{2} [(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\pi+\alpha}) + (\varepsilon_{-\alpha} - \varepsilon_{\pi-\alpha})] \\ a_2 &\equiv \frac{1}{2} [(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\pi+\alpha}) - (\varepsilon_{-\alpha} - \varepsilon_{\pi-\alpha})]\end{aligned}\quad (\text{Eq. A-5})$$

以上の $\cos \alpha$ 法を利用して積層造形材の残留応力を測定した。計測装置には PULSTEC 社の X 線残留応力測定装置である μ -X360 を用いた。照射した X 線は V-K α 線 (エネルギー 4.953 keV, 波長 2.5035 Å) で照射径は約 2.0 mm であり、X 線の弾性応力定数として $E=115.7$ GPa, $\nu=0.321$ を設定した。取得した回折環 (Debye-Scherrer ring; デバイ環) を 0° から 360° にかけて展開して直線化・プロファイル化し、それを解析して得られた $\cos \alpha$ 線図および $\sin \alpha$ 線図の最小 2 乗法近似直線の傾きより σ_x と τ_{xy} を算出した。

I.2. 実験結果と考察

Fig. A-4 に SLM 積層まま材の残留応力測定結果を示す。ここで $\cos \alpha$ 線図および $\sin \alpha$ 線図中で、外れ値として解析時に採用しなかったデータは白抜きの丸として表示されている。 $\sigma_x = -10$ MPa (標準偏差 24 MPa), $\tau_{xy} = 3$ MPa (標準偏差 33 MPa), 平均半価幅 1.60° という結果を得た。照射領域内の非均一的な応力分布と粒径分布により、 $\cos \alpha$ 線図および $\sin \alpha$ 線図は近似直線の上下にデータが分布したものとなっているが、それを考慮しても、SLM 積層まま材では 650°C - 3 h (空冷) の積層後焼鈍熱処理により、十分に応力が取り除かれていると考えられる。

一方、Fig. A-5 に示す EBM 積層まま材の残留応力測定結果からは、 $\sigma_x = -182$ MPa (標準偏差 12 MPa), $\tau_{xy} = -50$ MPa (標準偏差 8 MPa), 平均半価幅 1.52° という結果を得た。 τ_{xy} については外れ値が多く、実際にはさらに大きな残留せん断応力を試料が有している可能性がある。 σ_x については、近似直線とプロットが $\cos \alpha$ 線図上で良く一致していて、小さい標準偏差を示す信頼性の高い解析結果が得られた。なお、この試料は、45mm 角の形状を持つ立方体として作製された EBM 積層まま材の、一方の側面から約 6mm、他方の側面から約 20mm、上面から約 10mm の場所から採取された試料である。SEM を用いた予備実験に

より、この領域の微視組織は、立方体中央の微視組織と、粒径や形態において大きな差異がないことが COMPO 像から確認されている。

以上の実験結果から、適切な焼鈍処理によって積層材中の残留応力は十分に取り除けることと、また、予備加熱工程によって熱応力が緩和される EBM プロセスであっても、その EBM 積層まま材には約 180 MPa という無視できない応力が残留していることが明らかとなった。熱処理が不要であるとされている EBM 積層まま材についても、実用においては積層後焼鈍処理の実施を検討すべきであろう。

I.3. 参考文献

[A-1] 水野金儀: 愛産研ニュース 1 (2008) pp.4

[A-2] 川澄健太郎, 中根清和, 小林裕一: X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集 46 (2012) pp. 7-12.

[A-3] 宮崎利行: diffraction vector による X 線応力測定法の共通的理解 (Technical Report 2015)

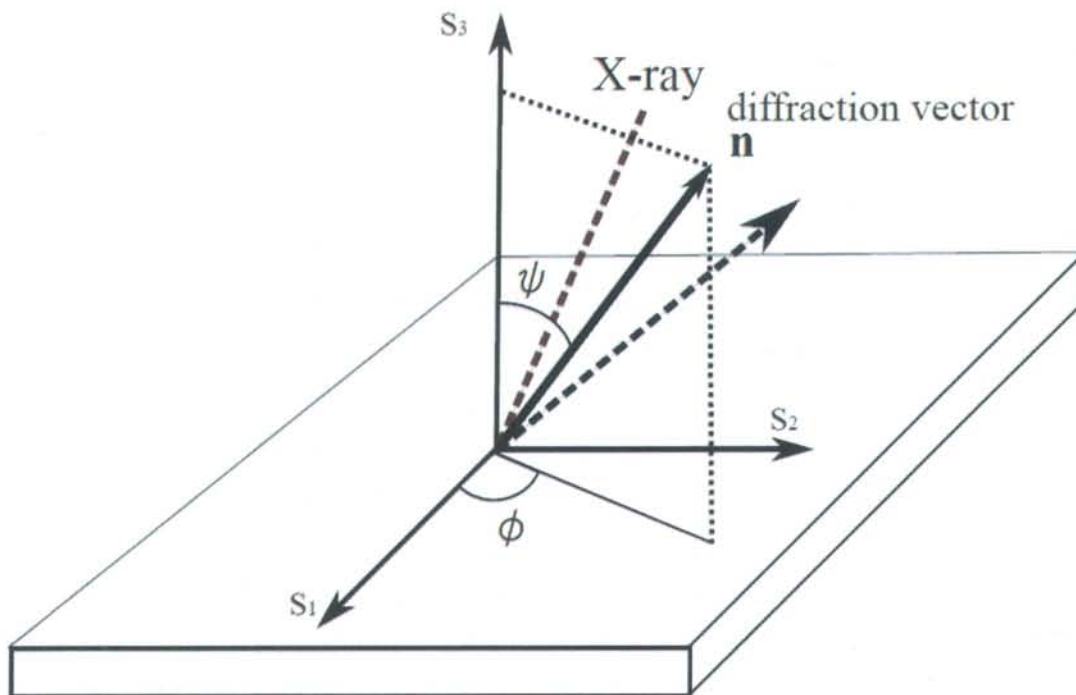


Fig. A-1 Relationship between (ψ , ϕ) angle parameter and diffraction vector \mathbf{n} . [A-3]

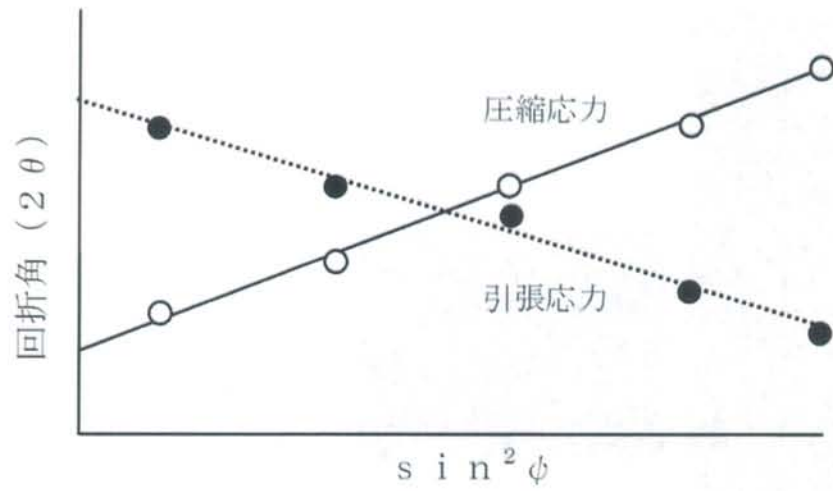


Fig. A-2 The schematical $2\theta - \sin^2\psi$ diagram.[A-1]

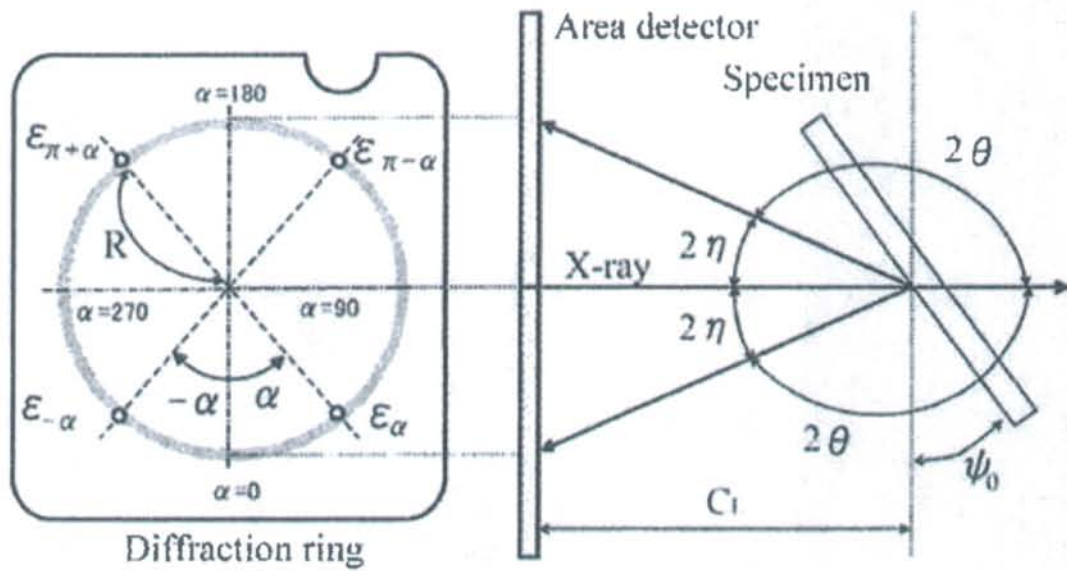


Fig. A-3 Debye-Scherrer ring and optics used for area detector type X-ray stress measurement and definition of four strains used for stress calculation.[A-2]

Appendix II 質問事項回答書

II.1 角田准教授からいただいたご質問

EBM で等温線が広がった理由は、予備加熱というより電子ビームの溶け込み深さによるものではないか。

回答. 広く知られているように、電子ビームの出力当たり溶け込み深さはレーザービームの光もより深いため (Fig. A-6), 本研究の実験結果についても影響を及ぼしたことが考えられます. 同出力・同照射時間の条件であったとしても、等温線間隔は EBM の方がより広がったことが、溶け込みの深さの違いにより推察できます.

一方、本研究の EBM 等温線間隔拡大の主な原因は、溶け込み深さよりも予備加熱工程によるものだと考えています. Fig. A-7 に示すのは、Inconel 718 合金を EBM で積層した時の、造形物底面における温度の時間変化を示したグラフです. 積層初期に熔融と凝固を繰り返した後 (このグラフでは、計測時間間隔の大きさのため温度変動は実際よりも過小に表示されています), 造形物底面は 36 時間の造形時間全体に渡って、少なくとも 700°C の温度で維持されています. これは、予備加熱による粉末床全体の入熱が、各層において繰り返されているためです. 一方、SLM ではベースプレートの温度は少なくとも 90°C に維持されていますが、レーザー熔融時の粉末床の温度上昇を考慮しても、EBM 以下の底面温度だと考えられます. 以上より、予備加熱工程の有無による入熱量の差が、等温線間隔の差を SLM と EBM の間にもたらしたと思われます.

EBM では SLM よりも層を越えた熱の影響があるのか。

回答. SLM と EBM の熔融池形状が同じだと仮定すると、熔融プロセス時の熔融池周囲の熱拡散は概ね同じような形態だったと考えられます. レーザーと電子ビームの溶け込み深さは、熔融池の深さよりも十分に小さいためです.

一方、前述の予備加熱の影響により、EBM では SLM よりも顕著な層を越えた熱拡散および温度上昇が生じました. これは EBM (電子ビーム) と SLM (レーザービーム) の特性の差というよりも、予備加熱工程の有無を理由としています.

EBMの方が熔融池の幅はより狭くなるのか（電子ビームの方がより絞りやすいため）.

回答. 本研究では, SLM と EBM のスポット径はともに 200 μm と設定しています. 電子ビームのより深い溶け込み深さや, 造形物表面直下での電子の散乱などを原因とする熔融池形状への影響は考えられますが, 熔融池形状の主な因子はレーザー出力とスポット径であることから, それらを同条件にした場合には, SLM と EBM との間で熔融池形状に大きな差異は生じないと考えられます.

II.2 高橋准教授からいただいたご質問
オーバーラップの影響はあるか.

回答. Inconel 718 の SLM 積層材では, オーバーラップ領域における柱状粒の形成が確認されています (Fig. A-8). 積層造形においては, エネルギー密度 (ビーム出力) の増加にともなって一方向凝固して特定の結晶方位に配向した柱状粒組織となることが報告されており (Fig. A-9), Fig. A-8 で見られる柱状粒もまた, オーバーラップ領域の繰り返し入熱を原因としたものと考えられます.

本研究で用いた Ti-6Al-4V においても, オーバーラップ領域特有の組織が SLM と EBM の両方で生成された可能性があります, 積層後の $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ 変態のため, そのような組織を確認することは出来ませんでした. Inconel 718 などとは異なり熔融池の痕跡が見られなかったことから, 積層時に存在した組織の痕跡を確認することは困難だと考えられます.

仮にオーバーラップ領域において Inconel 718 のような柱状粒が成長していたとしても, $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ 変態のため, 積層まま材の機械的特性には大きな影響を及ぼしていないと考えられます.

真空雰囲気と Ar 雰囲気の違いはあるか.

回答. SLM と EBM との間の雰囲気の違いもまた, 予備加熱工程の有無と同じように, 冷却速度に影響を及ぼしたと考えられます. 熔融池に触れた Ar は熱伝達により温度上昇し, それによる対流冷却は SLM のより速い冷却速度をもたらしました.

真空雰囲気中の SLM 装置は現在研究段階にあります [A-4], いずれは実用化されるものと考えられます. そのような装置で積層された SLM 積層材は, 現在のものよりも造形中の熱応力が緩和されることが期待されます. 一方, EBM で実施される予備加熱工程は, 電磁レンズによる機械的機構を伴わないビーム走査を活かしたもののなので, ガルバノミラーでレーザーを反射させる SLM では予備加熱の実施は, 現在は見込まれていません.

高温特性も絡めて発表をしてほしかった。

回答. 今回の発表では, SLM と EBM の微視組織・機械的特性に見られる違いと, それをもたらした微視組織の変化過程について発表をしました. 時間の都合で高温特性 (高温引張試験・クリープ試験) については触れなかったのですが, 高温で用いられることが多い航空機部品での使用を想定している以上, 高温特性についても触れるべきだったと反省しています.

残留応力の値について.

回答. Appendix として残留応力の測定結果について追記しました. 実験結果から, 適切な焼鈍処理によって積層材中の残留応力は十分に取り除けることと, また, 予備加熱工程によって熱応力が緩和される EBM プロセスであっても, その EBM 積層まま材には約 180 MPa という無視できない応力が残留していることが明らかとなっています. 熱処理が不要であるとされている EBM 積層まま材についても, 実用においては積層後焼鈍処理の実施を検討すべきでだと考えられます.

酸素の影響について.

回答. 本文の「1.1 研究背景」で過去の研究で報告されたデータをもとに詳しく触れています. 従来, Ti 合金の積層造形においては, 酸素の濃化を Ar 雰囲気よりも効果的に防止できることから, 真空雰囲気で積層する EBM の方が SLM よりも優位だとされてきましたが, 過去の研究データからは, そのような事実は認められませんでした (Table 1.1).

II.3 真鍋教授からいただいたご質問

部品ではなく素材を作製しているが, 実用時に何を活かすことができるのか.

回答. ニアネットシェイプ形状が実現可能であることが大きな魅力だとされている積層造形法では, 実用にあたっては本研究で作製した立方体形状のような素材ではなく部品のニアネットシェイプで造形するため, 本研究で得た知見をそのまま活かすことはできないと思われます.

しかし, SLM と EBM の積層法の違いが試料にもたらす影響について調査した本研究から得られた, 予備加熱工程の有無と雰囲気の違いを原因とする微視組織に生じる差異という結果は, 部品の造形時にも同様に適用されと考えられます. 積層造形装置を導入するにあたって, SLM と EBM のどちらを選択するかという判断が求められる時に, このような実験結果は有用だと考えています.

II.4 参考文献

[A-4] S. Nakano, T. Shimizu and N. Sato: Die and Mould Tech. **29** (2014) pp. 28–31.

[A-5] 荒田吉明: 鉄と鋼 **68** (1982) pp. 2413–2420.

[A-6] D. Godfrey: *Advancing Aerospace Production with Arcam Electron Beam Melting Technology* (Honeywell's Technical Report)

[A-7] T. Niendorf, S. Leuders, A. Riemer, H.A. Richard, T. Tröster and D. Schwarze: Metall. Mater. Trans. **44B** (2013) pp. 794–796.

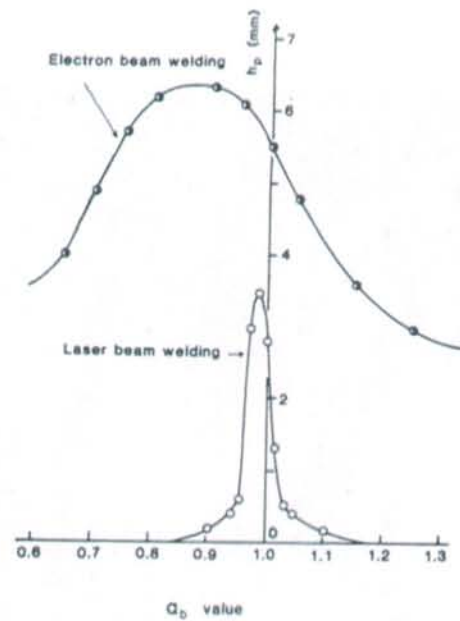


Fig. A-6 A comparison of laser welding with electron beam welding for penetration depth h_p and active parameter a_b relation.[A-5]

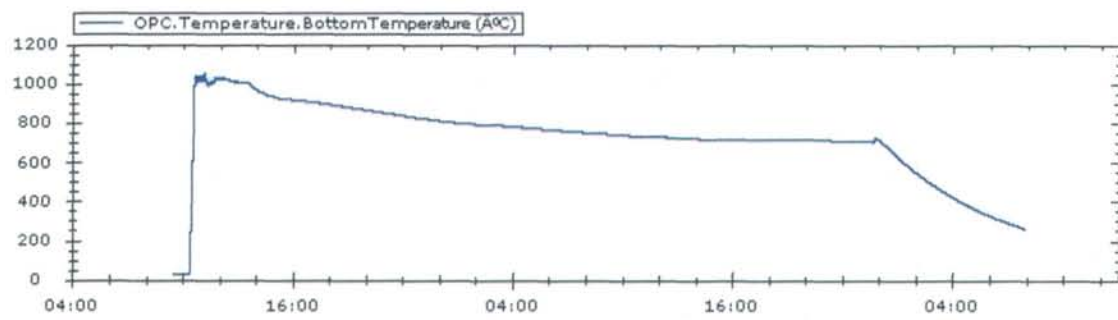


Fig. A-7 Temperature at bottom of specimen during SLM process for Inconel 718 .[A-6]

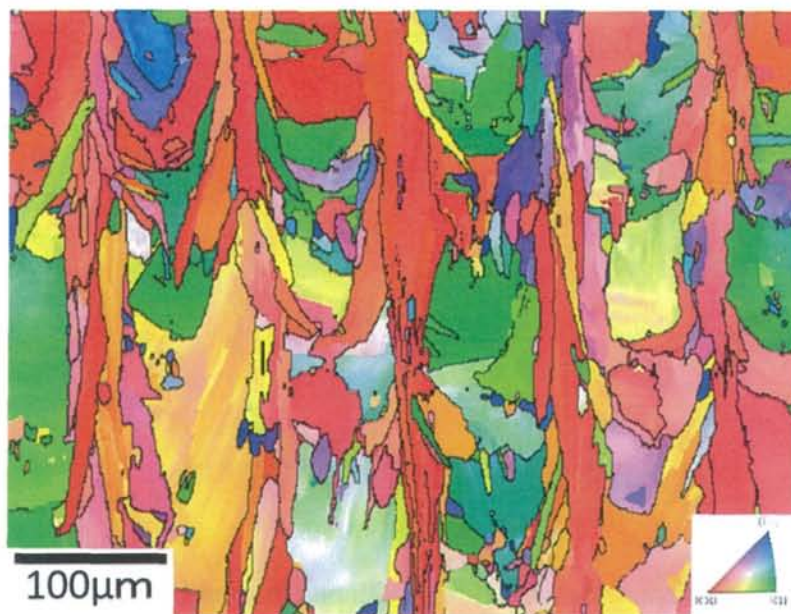


Fig. A-8 IPF map from side view of Inconel 718 SLM as-built specimen. Columnar grains growth along bulding direction.

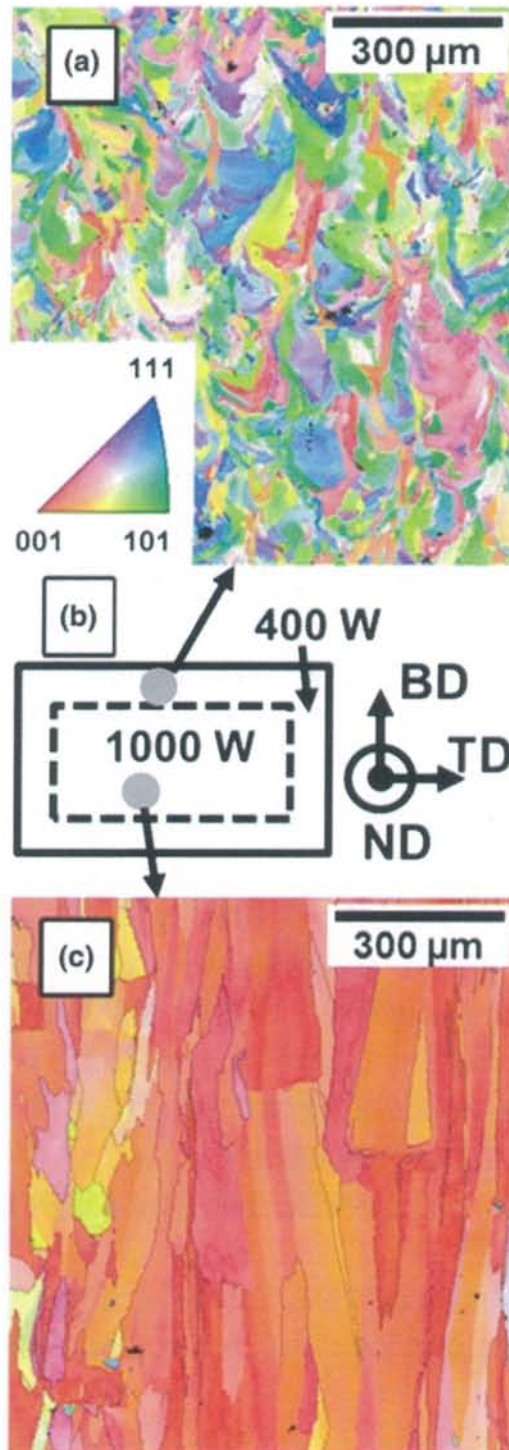


Fig. A-9 A IPF maps obtained by EBSD plotted with respect to the BD. (a) 316L processed employing the 400 W laser system, (b) schematic depicting the eference coordinate system and the sites of characterization, (c) 316L processed by the high energy laser system. [A-7]

謝辞

本研究に取り組むにあたり，手厚いご指導を賜りました首都大学東京 笥幸次准教授に篤く感謝を申し上げます．また，実験装置を快くお貸しいただいた首都大学東京 北薮幸一教授および宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 佐藤英一教授，副査を引き受けていただいた角田直人准教授および高橋智准教授に心より感謝を申し上げます．

困難な Ti 合金の微視組織観察にあたり，物質材料研究機構 北嶋具教主任研究員および東京大学生産技術研究所 関戸健治特任研究員に研磨方法をご指導いただいたおかげで研究を進展させることができました．また，首都大学東京電気電子コース所有の FE-SEM の利用を快く承諾いただいた三浦大介教授と，多忙の中貴重な時間を割いて FE-SEM を操作していただいた斉藤光史助教のご厚意に本当に助けられました．皆様には感謝の念に堪えません．

残留応力測定を快く引き受けてくださったパルステック工業株式会社 鈴木宏保主任，熱処理を実施してくださった多摩冶金株式会社様，樹脂 3D プリンターをご提供くださった SUGA・システムズ株式会社様など，多くの企業の方々にも感謝を申し上げます．

学部時代および修士 1 年の頃に，右も左も分からない私を親身に指導してくださった研究室の先輩の塩沢駿さん，中山義博さん，西牧智大さん，橋口未知慧さん，志村亮太さん，野村直輝さん，横森玲さんに改めて感謝を申し上げます．同期としてともに切磋琢磨し，研究活動にいつも助言や刺激を与えてくれた金澤孝昭くん，堀川将太くんに感謝いたします．特に金澤くんには，SEM について本当に苦労と時間をかけさせてしまいました．また，日々の研究室生活を楽しいものにしてくれた研究室の後輩の皆様にも心から感謝しています．特に 1 年間同じ Ti 積層材を研究してきた磯部諒也くんには，日頃の感謝を伝えたいとともに，これからもよりいっそうの研究活動に励んで素晴らしい成果を生み出してくれることを期待します．

最後に，至らない私を陰ながら支えてくださった家族と，この 3 年間で充実した大切な時間に導いてくれた全ての人たちにお礼と感謝を申し上げて，謝辞といたします．